

Kannettavan XRD-analysaattorin soveltuvuus kriittisten mineraalien tunnistamiseen kentällä

Hanna Koskinen
pro gradu -tutkielma
Oulu Mining School
Teknillinen tiedekunta
Oulun yliopisto
2018

Osasto		Koulutusohjelma Geotieteiden koulutusohjelma	
Tekijä Koskinen, Hanna		Työn ohjaaja (yliopistolla) Sarala, Pertti	
Työn nimi Kannettavan XRD-analysaattorin soveltuvuus kriittisten mineraalien tunnistamiseen kentällä			
Opintosuunta	Työn laji Pro gradu	Aika 12/2018	Sivumäärä 77 s.
Tiivistelmä <p>Vuosina 2016–2018 toteutetussa Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) vetämässä, Euroopan aluekehitysrahaston (EAKR) rahoittamassa Indika-projektissa tutkittiin uusien, automatisoitujen ja on-site-tutkimusmenetelmien soveltuvuutta kriittisten mineraalien ja metallien etsintään. Yhtenä menetelmänä tutkimuksessa oli kannettava XRD- eli röntgendiffraktioanalysaattori (pXRD). Tässä työssä on tarkoitusta varten kannettavalla Olympus Terra XRD-analysaattorilla saatuja tuloksia muilla analyysimenetelmillä, kuten kannettavalla XRF-analysaattorilla, laboratorio-XRD:llä sekä FE-SEM-tekniikalla saatuihin tuloksiin. Tutkimuksessa arvioidaan pXRD:n käyttökelpoisuutta sekä mahdollisuuksia ja rajoitteita kriittisten mineraalien tunnistamisessa kentällä, ja samalla testataan kriittisten mineraalien esiintymistä eri raekokoluokissa ja eri rikastusasteilla. Kenttärikastusmenetelminä tutkimuksessa olivat spiraalirikastin (ns. kultakoira) ja Knelson-separaattori.</p> <p>Kannettavan XRD-analysaattorin tuottamat kuvaajat jäävät tarkkuudessa ja XRD-piikkien sijainnin kannalta tärkeässä 2θ-kulma-alueen laajuudessa jälkeen laboratorio-XRD-analysaattoreiden kuvaajista. Niistä pystyy kuitenkin luotettavasti tunnistamaan tavallisimmat mineraalit sekä tietyin edellytyksin myös erikoisempia mineraaleja. REE-mineraalien tunnistaminen vaatii tarkoitukseen suunnitellun rikastusprosessin sekä XRD-analyysiä tukevaa, muilla menetelmillä saatua dataa. Esimerkiksi kannettavalla XRF-analysaattorilla saatuja alkuainepitoisuuksia voidaan käyttää XRD-tulosten vahvistamisessa. Luotettavaa kvantitatiivista analyysiä ei kannettavan XRD:n tuottamasta kuvaajasta ole mahdollista saada, ainakaan perehtymättä tarkemmin analyysiohjelmistoihin, standardinäytteiden käyttöön ja osuuksien laskennassa käytettyjen kerrointen määrittämiseen.</p> <p>Olympus Terra pXRD-analysaattorin käyttöä testattiin kenttäolosuhteissa Vuotsossa, Mäkäran Au-REE-mineralisaation alueella, Soklissa, Kyörtesselän karbonaattiesiintymässä (P-REE) sekä Vuolijoella, Mustikkakankaan REE-esiintymän alueella. Tutkimuspartnereina toimivat GTK, Lapin ammattikorkeakoulu ja Oulun yliopisto. Tutkimuksen rahoittajia puolestaan ovat EAKR, Oxford Instruments, Suomen Kaivosyrittäjät ry ja Lapin Kallankaivajain Liitto.</p>			
Muita tietoja			

SISÄLLYS

1. JOHDANTO.....	3
2. MENETELMÄT	4
2.1. RÖNTGENDIFFRAKTION TEORIAA	5
2.1.1. RÖNTGENDIFFRAKTION PERIAATTEET	6
2.1.2. RÖNTGENSÄDEDIFFRAKTOMETRI	11
2.1.3. NÄYTTEIDEN VALMISTELU	13
2.1.4. KVALITATIIVINEN JA KVANTITATIIVINEN FAASIANALYYSI.....	14
2.2. KANNETTAVA XRD-ANALYSAATTORI	16
2.2.1. KEHITYSHISTORIAA	16
2.2.2. OLYMPUS TERRA PXRD	17
2.2.3. KANNETTAVA XRD KULTTUURIHISTORIAALLISESSA TUTKIMUKSESSA	20
2.2.4. PXRD:N ETUJA JA RAJOITTEITA	21
2.3. NÄYTTEIDEN VALMISTELU JA MITTAUS MAASTOSSA	22
2.4. XRD-KUVAAJIEN TULKINTA.....	27
2.5. FE-SEM	29
3. TUTKIMUSKOHTEET	31
3.1. MÄKÄRÄ, VUOTSO	31
3.2. SOKLI, SAVUKOSKI.....	32
3.3. MUSTIKKAKANGAS, VUOLIJOKI.....	32
4. ANALYYSITULOKSET.....	33
4.1. PXRD:LLÄ TUNNISTETUT REE-MINERAALIT.....	33
4.2. PXRD VS. LABORATORIO-XRD	35
4.3. ERI XRD-TULKINTAOHJELMIEN VÄLINEN VERTAILU	42
4.4. FE-SEM VS. PXRD	46
5. ANALYYSITULOSTEN TULKINTA.....	49
5.1. PXRD:N JA LABORATORIO-XRD:N EROT	49
5.2. ERI XRD-ANALYYSINTIOHJELMIEN EROT	52
5.3. FE-SEM-TULOSTEN JA PXRD-TULOSTEN VERTAILU	53
5.4. ERI RAEKOKOJEN VERTAILU JA REE-MINERAALIEN ESIINTYMINEN ERI RAEKOKOLUOKISSA	59
5.5. EROJA ERI RIKASTUSMENETELMIEN JA AJOJEN KESKEN.....	62
5.6. ONGELMAT JA VIRHELÄHTEET	64
6. YHTEENVETO JA LOPPUPÄÄTELMÄT	68
 KIITOKSET	
LÄHTEET	

1. JOHDANTO

Vuosina 2016–2018 toteutetussa Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) vetämässä, Euroopan aluekehitysrahaston (EAKR) rahoittamassa Indika-projektissa tutkittiin uusien, automatisoitujen ja on-site-tutkimusmenetelmien soveltuvuutta kriittisten mineraalien ja metallien etsintään. Yhtenä menetelmänä tutkimuksessa oli kannettava XRD- eli röntgendiffraktioanalysaattori (pXRD). Tässä työssä on tarkoitus vertailla pXRD:llä saatuja tuloksia muilla analyysimenetelmillä, kuten kannettavalla XRF-analysaattorilla (pXRF), laboratorio-XRD:llä sekä FE-SEM-tekniikalla saatuihin tuloksiin. Tutkimuksessa arvioidaan pXRD:n käyttökelpoisuutta sekä mahdollisuuksia ja rajoitteita kriittisten mineraalien tunnistamiseen kentällä, ja samalla testataan kriittisten mineraalien esiintymistä eri raekokoluokissa ja eri rikastusasteilla. Kenttärikastusmenetelminä tutkimuksessa olivat spiraalirikastin (ns. kultakoira) ja Knelson-separaattori.

Kriittisillä mineraaleilla ja metalleilla tarkoitetaan EU:n mineraalistrategiassa (EU 2018) kriittisiksi luokiteltuja raaka-aineita, joilla on kova kysyntä, mutta joiden saatavuus ja tuotanto EU:n alueella on niukka. Kriittisiin metalleihin lukeutuvat esimerkiksi harvinaiset maametallit (REE), niobi (Nb), zirkonium (Zr), tantaali (Ta), titaani (Ti) ja volframi (W). Luonnossa niitä esiintyy mineraaleina, kuten allaniitti, monatsiitti, xenotiimi, rabdofaani, zirkoni, kolumbiitti tai pyrokloori. Suomessa näille mineraaleille potentiaalisia esiintymisalueita ovat esimerkiksi Etelä-Suomen rapakivialueet ja REE-pegmatiitit, Itä- ja Pohjois-Suomen karbonatiitit ja alkalikivet (P, REE) ja Tanabeltin (Au-REE) sekä Länsi-Suomen Li-esiintymät. (Sarapää et al. 2013.)

Röntgendiffraktiomenetelmällä (XRD, X-ray diffraction) saadaan tietoa kiteisten aineiden kiderakenteesta, jolloin voidaan tunnistaa eri mineraaleja. Erityisesti hienorakeiset faasit saadaan XRD-menetelmällä tunnistettua paremmin kuin esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) tai energiadiispersiivisellä spektrometrillä (EDS). Menetelmä on keksitty jo 1900-luvun alussa ja sitä on käytetty mineraalien tutkimuksessa siitä lähtien. Kannettavia XRD-analysaattoreita ei kuitenkaan ole vielä ollut laajassa käytössä muutamia kokeiluja lukuun ottamatta (mm. Uvarova et al. 2014, Baensch 2014, Burkett 2015). pXRF (kannettava röntgenfluoresenssianalysaattori) sen sijaan on jo vakiinnuttanut paikkansa esimerkiksi malminetsinnässä kenttänäytteenottoa

kohdentavana menetelmänä (mm. Gazley ja Fisher 2014, Sarala 2015, 2016). Sillä saadaan analysoitua näytteen kemiallinen koostumus, mutta ei näytteen sisältämiä mineraaleja, kuten XRD:llä. pXRF-analysaattoriin verrattuna pXRD:llä on enemmän geometrisiä vaatimuksia, minkä takia sen kehittäminen on ollut hankalampaa. Markkinoille on kuitenkin saatu XRF- ja XRD-tekniikat yhdistäviä kannettavia analysaattoreita. Kummallakin menetelmällä on rajoitteensa, mutta yhdessä käytettyinä ne täydentävät toisiaan (Sarala ja Koskinen 2018).

Tulosten tarkkuus ja luotettavuus ovat tärkeimpiä tekijöitä pXRD:n käyttökelpoisuutta arvioitaessa. Tärkeitä kriteerejä ovat myös menetelmän nopeus sekä se, millaisille näytteille menetelmä sopii ja paljonko esikäsittelyä näytteille pitää tehdä. Aiemman tutkimuksen perusteella pXRD:n avulla pystytään tunnistamaan esimerkiksi hydrotermisesti muuttuneita mineraaliseurueita. Se on malminetsinnän kannalta tärkeää, koska siten päästään malmiesiintymän tai geotermisen systeemin syntyolosuhteiden jäljille. pXRD:llä ei kuitenkaan pystytä luotettavasti tunnistamaan mineraaleja, joiden osuus on vain muutama prosentti näytteestä. Myös heikosti kiteytyneet ja amorfiset materiaalit, joita on tyypillisesti esimerkiksi sekundäärisessä kaivosjätteessä, tuottavat huonoja diffraktiotuloksia.

Indika-projektissa testattiin Olympus Terra pXRD-analysaattorin käyttöä Vuotsossa Mäkäran Au-REE-mineralisaation alueella, Soklissa Kyörtesselän karbonaattiesiintymässä (P-REE) sekä Vuolijoella, Mustikkakankaan REE-esiintymän alueella. Tutkimuspartnereina toimivat GTK, Lapin ammattikorkeakoulu ja Oulun yliopisto. Tutkimuksen rahoittajia puolestaan ovat EAKR, Oxford Instruments, Suomen Kaivosyrittäjät ry ja Lapin Kallankaivajain Liitto.

2. MENETELMÄT

Mäkäran tutkimusalueelta analysoituja näytteitä on yhteensä 17 näytepisteestä. Soklista analysoituja näytepisteitä on 10 ja Vuolijoelta 9. Näytemateriaalina on moreenia ja rapakalliota. Näytteet rikastettiin sekä kultakoiralla että Knelson-separaattorilla. Knelsonilla tehtiin kaksi ajoa, joista ensimmäiseen kerättiin raskain aines ja toisen ajon tuloksena saatiin keskiraskas aines. pXRD-mittausta varten suurin osa rikastetuista

näytteistä vielä mikrovaskattiin, jotta päästiin eroon keveistä mineraaleista. Jäljelle jäänyt näyte jaettiin alle ja yli 150 µm:n fraktioihin.

Osasta näytteitä tehtiin vertailevia analyyskejä GTK:n laboratoriossa Espoossa. Sekä Mäkästä että Soklista otetuista näytteistä osa analysoitiin Espoon GTK:n laboratoriossa Bruker XRD:llä ja diffrac.eva ohjelmalla. Siellä näytteet jauhettiin akaattimorttelissa aivan hienoksi jauheeksi ennen analyysiä. Analyyskejä tehtiin Espoossa myös kenttäemissio-pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (FE-SEM). Lisäksi analyyskejä tilattiin ALS laboratoriosta, Labtiumilta ja PalsaTechiltä. Myös Oulun yliopiston mikroskopian ja nanoteknologian laitoksen (MNT) Rigaku laboratorio-XRD:llä tuotettiin vertailevia kuvaajia, jotka tulkittiin MNT:n PDXL2-ohjelmalla. Lisäksi osa pXRD:llä tuotetuista kuvaajista tulkittiin sekä PDXL2-ohjelmalla että XPowder-ohjelmalla. Näin saatiin kokemuksia paitsi eri ohjelmista myös eri tietokannoista, koska MNT:llä käytössä oli ICDD:n (International Centre for Diffraction Data) PDF-4-tietokanta ja XPowder-ohjelma taas käytti AMCSD:n (American Mineralogist Crystal Structure Database) tietokantaa. Knelson-ajojen mikrovaskaamattomasta aineksesta tehtiin vertailevia FE-SEM-analyyskejä myös Lapin ammattikorkeakoulun Kemin yksikössä.

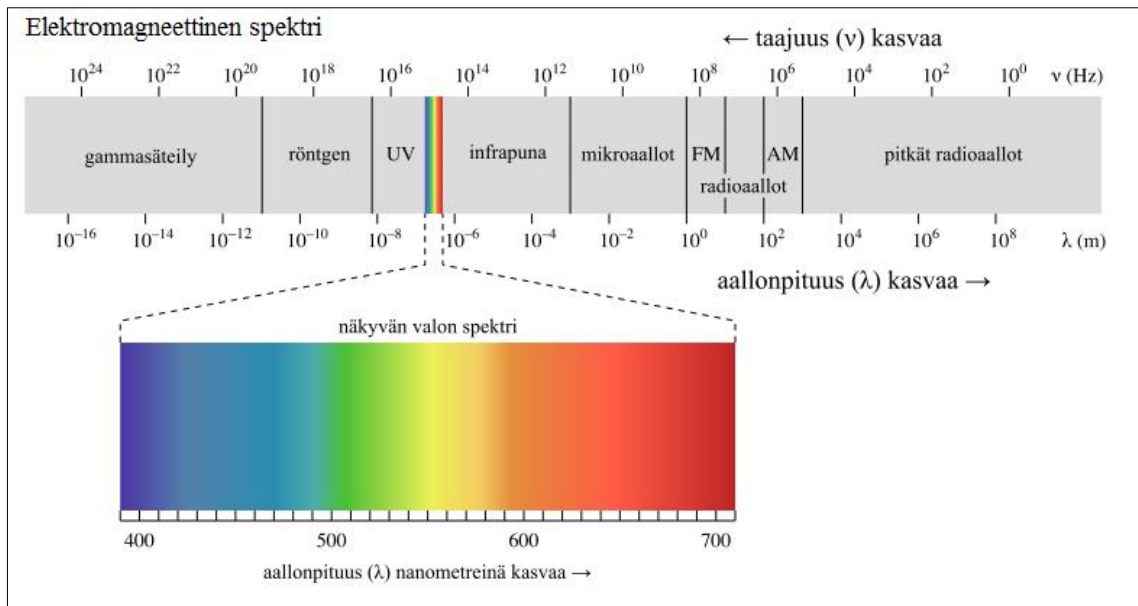
2.1. Röntgendiffraktion teoriaa

Röntgensäteet ovat sähkömagneettisia aaltoja, jotka aiheuttavat viritystilan muutoksia atomien alemmilla elektroniorbitaaleilla. Niiden aallonpituus on välillä 0,01–10 nm, jota vastaava energia on 0,125–125 keV. Säteilyn energiaa kuvaa yhtälö

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda},$$

jossa h = Planckin vakio, ν = taajuus, c = valon nopeus ja λ = aallonpituus.

Elektromagneettinen spektri jaetaan eri aallonpituusalueisiin kuvan 1 esittämällä tavalla.



Kuva 1. Elektromagneettinen spektri. (Wikimedia commons.)

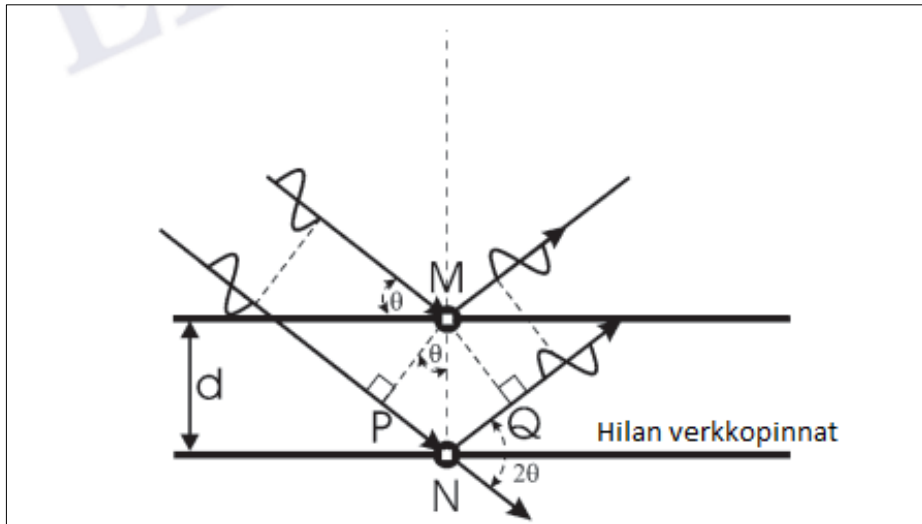
Diffraktio syntyy, kun valo siroaa jaksollisesti atomin elektroneista. Sironnan voimakkuus riippuu tällöin atomin sisältämien elektronien määrästä. Röntgensäteiden aallonpituus vastaa kiteen atomien välistä etäisyyttä. Kidehilan eri verkkopinnoilta tietyissä kulmissa heijastuvat säteet vahvistavat toisiaan, jolloin sironta muodostaa diffraktiokuvion. Sen avulla saadaan tietoa kiteessä olevien atomien järjestyksestä. (Speakman 2017.)

2.1.1. Röntgendiffraktion periaatteet

Röntgendiffraktio perustuu William Henry ja William Lawrence Braggin vuonna 1912 keksimään Braggin lakiin

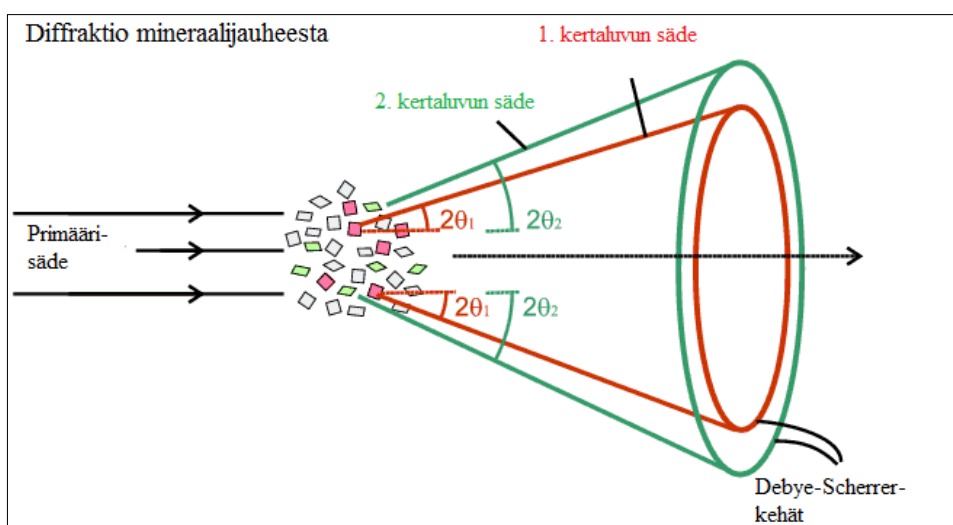
$$n \lambda = 2d \sin \theta,$$

jossa n = kokonaisluku (säteen kertaluku), λ = säteilyn aallonpituus, d = kidehilan verkkopinnojen etäisyys ja θ = tulokulma. Kun laki on voimassa, kidehilan eri verkkopinnoilta heijastuvat säteet vahvistavat toisiaan. Tällöin kiteen on oltava täsmälleen oikeassa kulmassa suhteessa tulevaan säteeseen (Kuva 2).



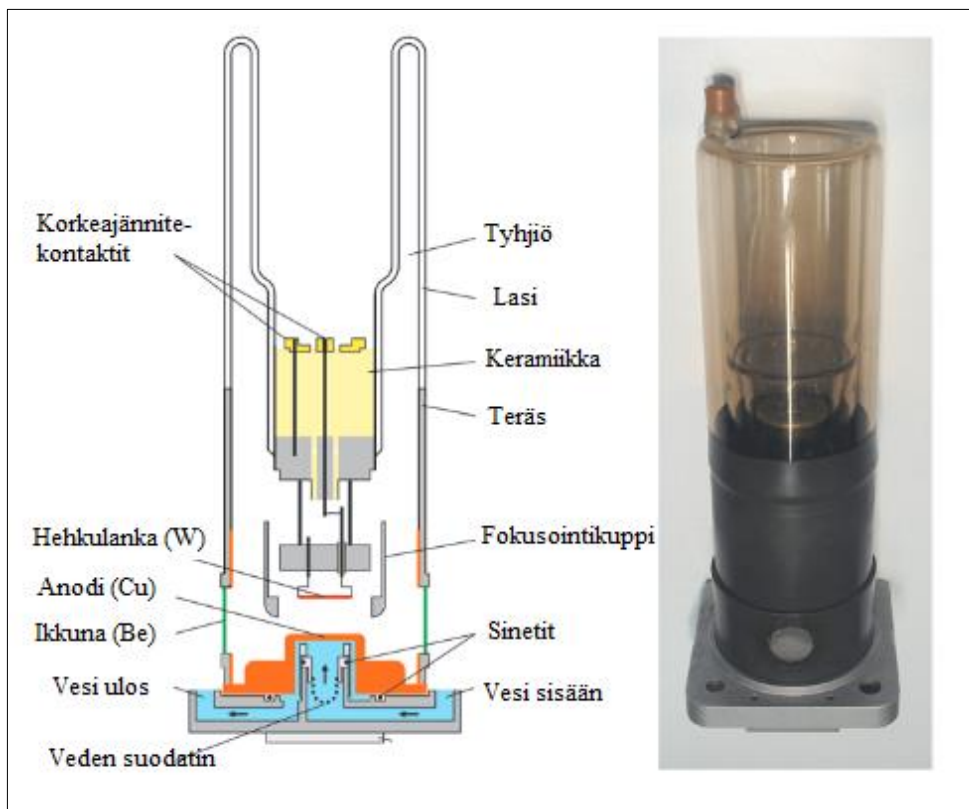
Kuva 2. Braggin lakia kuvaava säteen heijastuminen kidehilan verkkopinnoilta. (muokattu Billinge ja Dinnebier 2008 mukaan)

Tämän keksinnön myötä saatiin selville röntgensäteiden aaltoluonne ja kiteiden sisäisen järjestyksen periaatteet. Vuonna 1916 kehitetty mineraalijauheen diffraktiomenetelmä nopeutti mineraalien tunnistamista ja uusien mineraalien löytämistä. Debye-Scherrer-menetelmäksi kutsutussa järjestelyssä (Kuva 3) mineraalijauhetta pyöritetään metallisylinterin keskellä olevan lasineulan sisällä. Näytteen läpi kulkeva primäärisäde diffraktoituu, jolloin se poikkeaa 2θ -kulman verran primäärisädestä muodostaen kartion. Muodostuvasta diffraktiokuvioista nähdään 2θ -kulman arvo kunkin kidepinnan heijasteelle. (Billinge ja Dinnebier 2008.)



Kuva 3. Debye-Scherrer-menetelmän periaate. Mineraalijauhetta pyöritetään samalla, kun primäärisäde johdetaan näytteen läpi, jolloin diffraktoituva säde poikkeaa kartiomaisesti 2θ -kulmalla primäärisädestä. Diffraktiokuvio näyttää 2θ -kulman arvon kunkin kidepinnan heijasteelle. (muokattu Barnes ym. 1997–2006 mukaan)

Röntgensädediffraktio edellyttää intensiteetiltään riittävien säteiden synnyttämistä. Yleinen menetelmä on Ernrichin ja Opperin (2011) mukaan suljettu röntgensädeputki (Kuva 4), jossa katodi, eli kuuma wolframihehkulanka emittoi elektroneja. Keskitetyn elektronisäteilyn kohteena on anodi, jonka materiaali voi olla esimerkiksi kuparia, kobolttia tai molybdeenia, riippuen siitä, mitä röntgensäteiden aallonpituutta halutaan käyttää. Korkea jännite-ero (<60 kV) katodin ja anodin välillä kiihdyttää elektronien vauhtia, jolla ne törmäävät anodiin. Elektronien kineettinen energia muuttuu lämmöksi (99 %) ja röntgensäteilyksi (1 %). Tämän takia anodin tehokas jäähdyttäminen on olennaista. Jäähdytysjärjestelmällä säädellään maksimivoimaa, joka määrittää röntgensäteiden maksimi-intensiteetin.

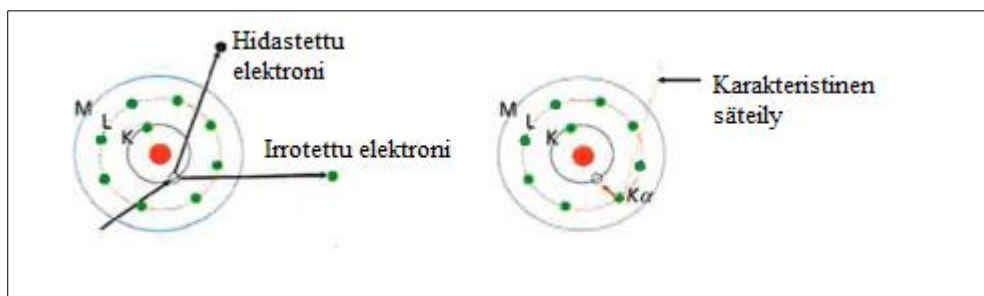


Kuva 4. Havainnekuva ja valokuva suljetusta röntgensädeputkesta. (muokattu Billinge ja Dinnebier 2008 mukaan)

Röntgensäteet emittoituvat putkesta beryllium-ikkunoiden läpi. Ikkunat pitävät putken sinetöitynä, mutta läpäisevät röntgensäteet. Elektronien ja anodin vuorovaikutuksessa vapautuu kahdenlaista säteilyä; valkoista säteilyä (Bremsstrahlung) ja karakteristista röntgensäteilyä, joista ensin mainittu on yleensä ei-toivottua. Ernrichin ja Opperin (2011)

mukaan suurimmassa osassa diffraktiotutkimuksista käytetään monokromaattista $K\alpha$ -säteilyä, joka saadaan aikaan erillisellä monokromaattorilla tai suodattimella.

Karakteristinen röntgensäteily perustuu röntgensäteen energian kykyyn irrottaa elektroni joltakin atomin elektronikuorelta. Tällöin atomille syntyy jännitystila, jonka aiheuttaman ylimääräisen energian vapauttamiseksi irronnut elektroni korvautuu ulompana olevan kuoren elektronilla (Kuva 5).



Kuva 5. Karakteristisen röntgensäteilyn periaate. K-kuorelta poistunut elektroni korvautuu L-kuoren elektronilla, jolloin ylimääräinen energia vapautuu röntgensäteilynä. (muokattu Ermrich ja Oppen 2011 mukaan)

Koska ulompana olevan kuoren elektronien energia on suurempi, tässä korvautumisessa syntyy säteilyenergiaa röntgensädefotonin muodossa. Fotonin energia synnyttää spektriin tietynlaisen viivan. Energian suuruus riippuu irronneen elektronin kuoren ja korvaavan elektronin kuoren välisestä energiaerosta. Kullakin atomilla on oma, luonteenomainen energiatasansa, joten syntyvä säteily on materiaalienkohtaista. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Jotta elektroni irtoaisi atomista, röntgensäteiden energian on oltava suurempi kuin elektronia sitova energia. Jos elektroni poistuu, tuleva röntgensädefotoni absorboituu, jolloin syntyy sirontaa. Suurin sironta syntyy, kun fotonin energia on vain hieman kiinnittymisenergiaa suurempi. Jokaiselle elektronikuorelle voidaan mitata energian kynnysarvot, jotka aiheuttavat suurimman sironnan. Fotonin aallonpituus riippuu aineen atomiluvusta, joten röntgensädeputken synnyttämä säteily riippuu anodin materiaalista. (Ermrich ja Oppen 2011.)

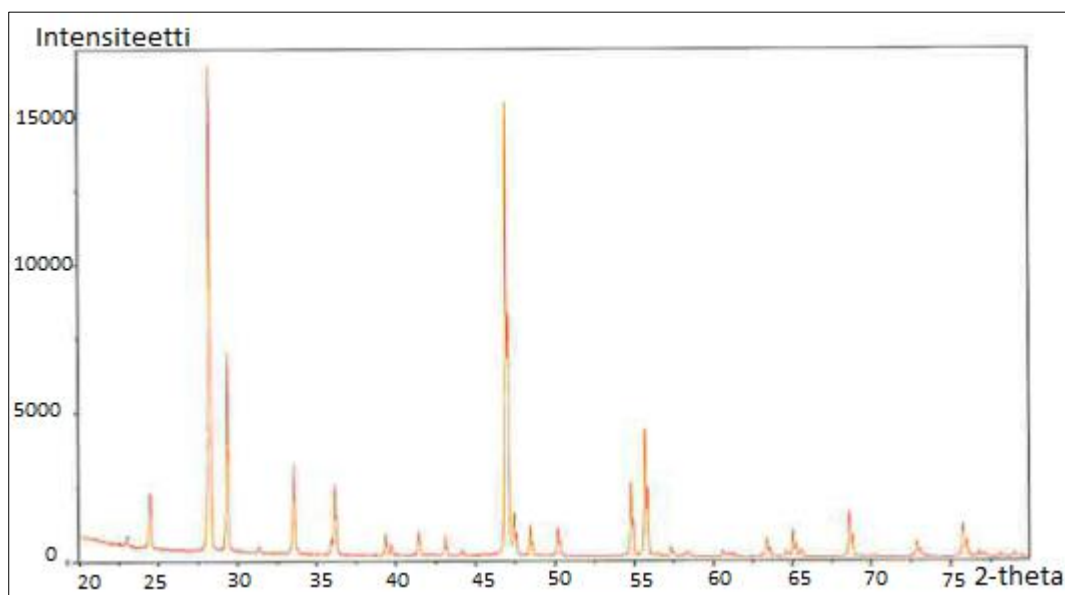
Karakteristinen säteily on valkoisen säteilyn kanssa päällekkäistä. Karakteristista säteilyä säädellään kiihdytysjännitteen avulla. Jos jännite on liian suuri, valkoinen säteily peittää karakteristisen säteilyn, mikä näkyy diffraktogrammissa korkeana taustakohina.

Kullekin anodimateriaalille on määritetty optimaalinen kiihdytysjännite. Taulukossa 1 on vertailtu optimaalista jännitettä eri materiaaleille karakteristisen röntgensäteilyn $K\alpha$ -spektriviivan tuottamiseen. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Taulukko 1. Optimaalisia jännite-eroja eri anodimateriaaleille. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Anodimateriaali	Mo	Cu	Co	Cr
$K\alpha$ energia (keV)	17,4	8,0	6,9	5,4
Jännite-ero (kV)	60–50	40	30	25–20

Jauhediffraktogrammi näyttää sironneen säteen intensiteetin 2θ -kulmaan nähden. Kuvaajassa näkyvät piikit erottuvat taustasta ja kertovat heijasteen asemasta, intensiteetistä ja profiilista. Piikin aseman, eli 2θ -kulman avulla saadaan tietoa kidehilan parametreista. Intensiteetti määrittyy kiderakenteen perusteella. Heijasteiden muotoon puolestaan vaikuttavat sekä diffraktometrin geometria että kidekoko ja kiteen mikrojännitykset. Kuvassa 6 on esimerkki mineraaliseoksen diffraktiokuvioista. (Ermrich ja Oppen 2011.)

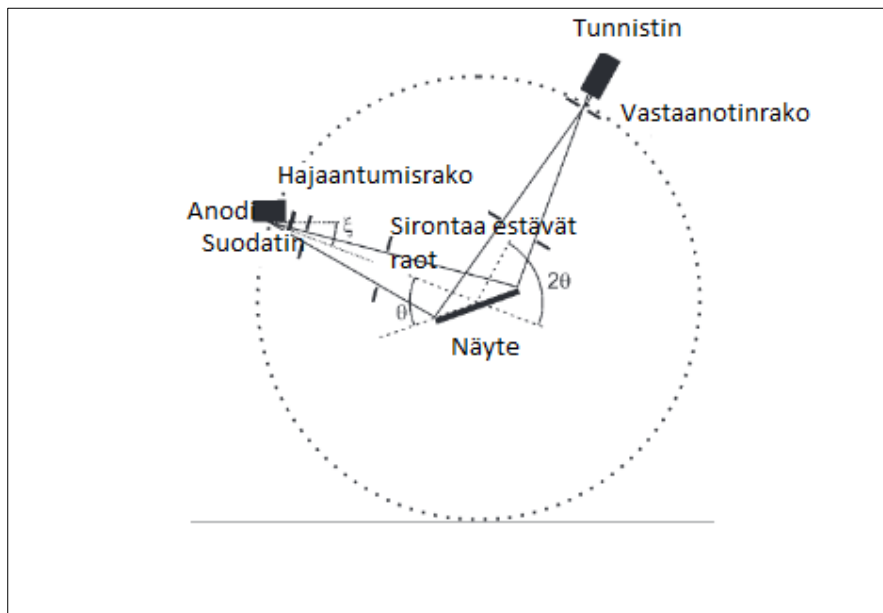


Kuva 6. Mineraaliseoksen diffraktiokuvio, joka kertoo sironnan intensiteetin suhteessa 2θ -kulmaan. (muokattu Ermrich ja Oppen 2011 mukaan)

2.1.2. Röntgensädediffraktometri

Jauhediffraktometrissä suljetun putken tuottamat röntgensäteet kulkevat ensimmäisten optisten komponenttien (hajaantumisraot ja -peilit) läpi näytteeseen ja diffraktoituvat. Ilmaisimeen ne kulkevat toisten optisten komponenttien (vastaanotinraot ja levymäiset kokoojalinssit) läpi. Säteiden rekisteröidyistä intensiteeteistä luodaan diffraktogrammi. Diffraktometrin geometriasta ja näytteen tyypistä riippuen lähtevän säteen ja näytteen välinen kulma voi olla vakio tai vaihteleva. Heijastusgeometriassa röntgensäteet heijastetaan tasomaiselta näytepinnalta, läpäisevässä geometriassa säteet läpäisevät näytteen. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Kuvassa 7 on heijastusgeometrian pohjalta toimivan diffraktometrin periaatteet. Tässä Bragg-Brentano-geometriaksi kutsutussa järjestelyssä diffraktoitunut kulma on aina kaksinkertainen lähtevän säteen kulmaan verrattuna ($\theta/2\theta$ -moodi). Röntgensädeputki pysyy paikallaan, kun näytettä ja ilmaisinta liikutellaan. Myös θ/θ -moodia käytetään, jossa näyte pysyy vaakatasossa, kun putki ja ilmaisimien liikkuvat. Näin pystytään analysoimaan nestemäisiä näytteitä sekä suurta näytemäärää.



Kuva 7. Bragg-Brentano-geometrian periaate. Katkoviivalla näytteen ympärille piirretty ympyrä kuvaa kehää, jonka sisälle tasomaisesta näytteestä diffraktoitunut säteily keskittyy. Diffraktiokuvio saadaan kallistamalla näytettä muuttuvalla θ -kulmalla suhteessa lähtevään säteeseen samalla kun säteilyä rekisteröivää ilmaisinta kallistetaan 2θ -kulmaan. Kun Braggin lain ehto täyttyy, rekisteröidään 2θ - ja intensiteettilukema. (muokattu Billinge ja Dinnebier 2008 mukaan)

Läpäisevässä geometriassa röntgensädelähteen ja näytteen väliin tarvitaan Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan fokusoiva elementti, esimerkiksi fokusoiva monikerroksinen peili tai taivutettu monokromaattori. Säde keskitetään näytteen läpi ilmaisimeen. Ensimmäiset optiset komponentit ja ilmaisimet ovat yhtä suurella etäisyydellä näytteestä Debye-Scherrer-menetelmän mukaisesti.

Diffraktometrissä käytettävän ilmaisimen tyyppi voi olla pisteilmaisim, lineaarinen ilmaisim tai alueilmaisim. Billingen ja Dinnebierin (2008) mukaan pisteilmaisim laskee kaikki tulevat fotonit niiden asemasta riippumatta. Lineaarinen PSD (position-sensitive detector) on monikanavainen, yksiulotteinen ilmaisim, joka laskee fotonit suhteessa niiden asemaan 2θ -kulman suunnassa. Se rekisteröi diffraktoituneita intensiteettejä useissa diffraktiokulmissa samanaikaisesti. Kaksiulotteinen alueilmaisim puolestaan erottelee intensiteetit myös kohtisuorassa 2θ -kulmaan nähden, jolloin se rekisteröi kokonaisen, tietyltä kidepinnalta heijastuvien säteiden muodostaman Debye-Scherrer-kartion. Nykyisin käytössä on useimmiten varauskytkettyyn piiriin perustuva CCD-kamera (Charge-Coupled Device), jonka etuna on hyvä resoluutio ja nopeus.

XRD-ilmaisimien ominaisuudet vaikuttavat siihen, mihin tarkoitukseen laitteet sopivat. Tärkeitä ominaisuuksia Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan ovat kulmaresoluutio (*angular resolution*), energioresoluutio (*energy resolution*), intensiteettiraja (*count rate linearity*), kohinataso (*detector noise*), dynaaminen vaihteluväli (*dynamic range*), mittausaika (*measurement time*) ja ilmaisimen aktiivinen alue (*active length or active area*).

Kulmaresoluutio: ilmaisimen kyky erottaa vierekkäiset heijasteet (Braggin lain d-etäisyydet) toisistaan. Kulmaresoluutio voi olla esimerkiksi $0,25^\circ$ 2θ FWHM (full width at half maximum).

Energioresoluutio: ilmaisimen kyky erotella erityyppiset säteilyt ($K\alpha$, $K\beta$ ym.) esimerkiksi suodattimen tai monokromaattorin avulla.

Intensiteettiraja: intensiteettitaso (cps=counts per second), jonka yli mentäessä rekisteröity intensiteetti poikkeaa yli 5 % lähtevän säteen intensiteetistä. Liian suuret poikkeamat voivat aiheuttaa vääristymiä diffraktiokuvioihin.

Kohinataso: ilmaisimen kohinataso, joka ilmoitetaan fotoneina sekunnissa (cps=counts per second).

Dynaaminen vaihteluväli: intensiteettirajan ja kohinatason välinen erotus, eli ilmaisimella mitattavissa oleva intensiteettialue.

Mittausaika: aika, jonka ilmaisin tarvitsee tietyn kulmavaihteluvälin mittaamiseen.

Ilmaisimen aktiivinen alue: ilmaisimen mittaamien kulmien vaihteluväli.

2.1.3. Näytteiden valmistelu

Perinteisessä röntgendiffraktioanalyysissä näytteen on oltava edustava, eikä sitä pidä käsitellä enempää kuin on välttämätöntä. Ernrichin ja Opperin (2011) mukaan jauhendiffraktionäytteen ihanteellinen partikkelikoko on 1–5 μm . Jos näytemateriaali on liian karkeaa, piste- tai linjailmaisimet eivät tunnista kaikkia heijasteita, mikä johtaa vääristyneisiin intensiteettisuhteisiin. Jos taas kidealkiot ovat paljon pienempiä kuin 1 μm , heijasteet laajenevat.

Näytteen jauhamisessa esiintyviä ongelmia voivat Ernrichin ja Opperin (2011) mukaan olla jauheen kuumeneminen, laattamaiset materiaalit tai liian pitkäkestoinen jauhaminen. Kuumentamisen haittana ovat faasimuutokset ja hapettuminen. Niitä voidaan estää helposti haihtuvilla nesteillä, kuten asetonilla. Laattamaiset materiaalit, kuten kiilteet, jauhautuvat huonosti, jolloin tekstuuri saattaa vaikuttaa tuloksiin vääristävästi. Materiaalin haurastuttamiseen voidaan käyttää nestemäistä typpeä. Liian pitkäkestoisessa jauhamisessa puolestaan kiteiden hilarakenteet saattavat tuhoutua tai näyte voi muuttua amorfiseksi. Epähomogeenisen materiaalin ongelmana ovat kovan ja pehmeän aineksen sekoittuminen, jolloin näytteen käsittely on hankalampaa.

Eri mittausgeometriat sopivat erityyppisille näytteille. Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan heijastusgeometriassa näytteen pinnan tulee olla oikealla korkeudella siten, että se mahtuu laitteen fokusoivaan ympyrään. Sekä kiillotetut että karkeapintaiset näytteet soveltuvat näyttemateriaaliksi. Geeleille, nesteille ja irtonaisille jauheille θ/θ -geometria on paras järjestely, koska siinä näyte pysyy vaakatasossa.

Läpäisevässä geometriassa materiaalin absorptio on tärkeä tekijä, koska se vaimentaa säteen intensiteettiä. Tulevan säteen ja läpäisseen säteen intensiteettien suhde tulisi olla enintään 4. Näytteen paksuus riippuu materiaalin huokoisuudesta ja vaihtelee useista mikrometreistä 3–4 mm:n paksuuteen. Läpäisevässä geometriassa jauhemaiset näytteet sijoitetaan kahden ohuen folion väliin. Hiusputkigeometria puolestaan sopii kosteusherkille jauhenäytteille sekä geeleille ja nesteille. Siinä tuleva säde kootaan siten, että se täsmää mahdollisimman hyvin hiusputken halkaisijan kanssa.

Billigen ja Dinnebierin (2008) mukaan hyvin suunnitellussa Bragg-Brentano-jauhediffraktiokokeessa näyte on tiheydeltään yhtenäinen ja tarpeeksi paksu, jotta säteily ei läpäise näytettä kaikissa sirontakulmissa. Hajaantumisrako valitaan niin, ettei säteiden heijastuminen ylitä pienillä sirontakulmilla näytteen pinta-alaa. Tällä tavalla absorptio ei riipu sirontakulmasta eikä vaikuta Braggin heijastusten suhteelliseen intensiteettiin. Hyvin huokoisilla näytteillä pinta voi kuitenkin olla tiheydeltään pienempi, jolloin pienillä kulmilla sironta on vähäisempää kuin suurilla kulmilla. Tästä seuraa, että pienen kulman (Braggin laissa suuren d-etäisyyden) heijasteiden intensiteetit ovat suhteessa heikompia kuin suurella kulmalla. Vaikutus voidaan korjata aineiston kvantitatiiviseen käsittelyyn tarkoitetuilla ohjelmilla.

2.1.4. Kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen faasianalyysi

Diffraktiokuvio, joka näyttää säteiden intensiteetin suhteessa Braggin 2θ -kulmaan, on yksilöllinen jokaisella kemiallisella aineella. Kiderakenne nähdään heijastusten asemasta ja intensiteetistä. Myös kemialliselta koostumukseltaan samanlaisten, mutta kiderakenteeltaan erilaisten aineiden diffraktiokuviot eroavat toisistaan.

Kvalitatiivisessa faasianalyysissä tarkastellaan Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan diffraktiokuvaajaa sekä siinä esiintyviä huippukohtia ja niiden paikkaa, leveyttä ja

intensiteettiä sekä tausta-arvojen jakaumaa. Huippukohdille etsitään algoritmin avulla sijainti sekä heijasteiden absoluuttiset ja suhteelliset maksimi-intensiteetit. Voimakkain kuvaaja normalisoidaan 100 prosenttiin. Mitattua diffraktogrammia verrataan referenssitietokantaan, joka koostuu kokeellisesti määritetyistä d-arvoista ja intensiteeteistä. Referenssitietokantoja tarjoaa mm. ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Kvantitatiivinen faasianalyysi perustuu ehtoon, jonka mukaan tietyn faasin diffraktoituneiden röntgensäteiden intensiteetti on suhteessa faasin osuuteen analysoitavassa seoksessa (Klug ja Alexander 1974). Kvantitatiivisessa faasianalyysissä on Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan muutamia perusedellytyksiä. Analyysissä tulee käyttää heijasteiden integroituja intensiteettejä. Heijasteita on hyvä olla mahdollisimman paljon, mutta jos materiaali pyrkii suuntautumaan ja heijasteita tietyille kidehilan verkkopinnoille on paljon, se vääristää tulosta. Jos kyseessä on satunnainen näyte, kontrastit absorptiossa tulee ottaa huomioon. Tekstuurin vaikutus tulee minimoida näytteen huolellisella jauhamisella ja näytteen pyörittämisellä mittauksen aikana. Mittaustulokset on varmistettava uusinta-analyysillä sekä jollakin toisella menetelmällä (XRF tms.). Myös ennalta tunnettujen standardinäytteiden käyttö on tärkeää, jotta menetelmän toimivuus voidaan varmistaa.

Kvantitatiiviseen analyysiin on olemassa erilaisia menetelmiä, joille analyysiohjelmistot perustuvat. Tunnetuimpia ovat RIR (Reference Intensity Ratio) ja Rietveld-menetelmä. RIR perustuu diffraktiodatan suhteuttamiseen standardoidun viitemateriaalin diffraktiodataan. Standardimateriaalina RIR-menetelmässä käytetään yleensä korundia (ICDD). Rietveld-menetelmä puolestaan perustuu Billingen ja Dinnebierin (2008) mukaan diffraktiokuvion intensiteeteille muodostettuihin matemaattisiin lausekkeisiin. Niissä otetaan huomioon sekä diffraktiokuvion tausta-arvot että kuviossa näkyvät piikit, jotka edustavat Braggin heijasteita. Menetelmässä otetaan huomioon myös näytekohtaiset tekijät, kuten suuntautuneisuus, joiden vaikutukset minimoidaan korjaavilla funktioilla.

Chipera ja Bish (2013) ovat edelleen kehittäneet kvantitatiivista analyysimenetelmää, jossa datana käytetään diffraktiokuvioita kokonaisuudessaan. Menetelmässä yhdistetään sekä RIR- että Rietveld-menetelmän periaatteita, ja sen tavoitteena on saada mitattua

suoraan myös amorfisten ja heikosti kiteytyneiden faasien osuudet analysoitavasta materiaalista.

2.2. Kannettava XRD-analysaattori

pXRF:n käyttö on malminetsinnässä yleistynyt. Sillä saadaan karkeasti selville näytteen kemiallinen koostumus, mutta ei kiderakennetta, kuten röntgendiffraktiolla. Jos molemmat tekniikat yhdistetään, näytteestä saadaan sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista tietoa. pXRF-analysaattoriin verrattuna pXRD:llä on kuitenkin enemmän geometrisiä vaatimuksia, koska tekniikka perustuu röntgendiffraktioheijasteiden hakemiseen kiteiden kallistuskulmaa muuttamalla. Muun muassa tämän takia kannettavia röntgendiffraktioanalysaattoreita ei ole ollut kovin paljon tarjolla.

2.2.1. Kehityshistoriaa

XRF- ja XRD-tekniikat yhdistäviä kannettavia analysaattoreita on kehitetty eri tarkoituksiin. 2000-luvun alussa esiteltiin ensimmäinen, CCD-kameraa hyödyntävä, kannettava XRD-analysaattori, joka liittyi NASA:n rahoittamaan, Marsin maaperän tutkimiseen tähtäävään CheMin XRD/XRF -projektiin (Blake 2012). Tärkein edistysaskel tekniikan kehittämisessä oli CCD-kamera, jossa jokainen pikseli toimii yksittäisenä, energiadiispersiivisenä ilmaisimena (Cornaby et al. 2001). Laitetta kehitti kaupalliseen tarkoitukseen Sarrazin et al. (2005). Työn tuloksena markkinoille tuli akkukäyttöinen kannettava laite, joka soveltuu jauhemaisille näytteille. Arkeologiseen tutkimukseen puolestaan tarvittiin menetelmä, jossa tutkittava kohde voidaan säilyttää alkuperäisessä muodossaan. Gianoncelli et al. (2008) jatkoi laitteen kehittämistä kulttuurihistoriallisen tutkimuksen käyttöön. Eri menetelmien soveltuvuutta ovat testanneet mm. Beck et al. (2013) ja Duran et al. (2010).

Perinteisessä, laboratoriossa tehtävässä jauhendiffraktiossa näytteen on oltava puuterimaisessa muodossa ja se on sijoitettava tarkasti määritettyyn kohtaan laitteistoon nähden. Hansford (2013) on tutkinut kannettavia röntgendiffraktiotekniikoita, joissa näytteen esikäsittely on mahdollisimman vähäistä ja näytteenä voi käyttää mitä tahansa kiviä näytettä. Hänen kehittämänsä menetelmä perustuu energiadiispersiiviseen XRD:hen

(EDXRD). Siinä käytetään back-reflection-geometriaa, jossa rekisteröidään takaisinpäin diffraktoituvat säteet.

Kokeellisissa menetelmän testauksissa Hansford (2013) käytti tyhjiöön pakattua röntgensädeputkea, näytepidikettä ja CCD-ilmaisinta. Laite painoi noin 2 kg ja mittausaika oli muutaman minuutin. Back-reflection-tekniikan spektrin resoluutio on pienempi kuin muissa pXRD:lle kehitellyissä sovelluksissa, mutta Hansfordin mukaan se sopii esimerkiksi kaivoskäyttöön, jossa mineralogia tunnetaan jo melko hyvin ja tarkoituksena on selvittää malmin rajoja, mineraalien suhteita ja malmin pitoisuuksia.

2.2.2. Olympus Terra pXRD

Olympus Terra XRD/XRF on toistaiseksi ainoa kaupallisille markkinoille tullut kannettava XRD-analysaattori. Kenttäolosuhteisiin kehitetty laite ei sisällä liikkuvia osia. Suurin ero perinteiseen XRD-analysaattoriin on se, että tässä laitteessa näytettä pyöritetään näytekotelossa värähtelevän näytepidikkeen avulla, kun taas laboratoriossa näyte pysyy paikallaan, mutta laitteen osat liikkuvat mittauksen aikana. Mittauksessa käytetään läpäisevää geometriaa. Faasien tunnistus perustuu näytteen diffraktiokuvion ja mineraalien XRD-heijasteista luodun tietokannan vertailuun. XRF-toiminnolla saatua dataa voidaan käyttää apuna tunnistusprosessissa esimerkiksi harvinaisten mineraalien kohdalla.

14,5 kg painavassa laitteessa on 1024 x 256 pikselin 2D Peltier-jäähdytteinen CCD-ilmaisinta (charge-coupled device). Säteilylähteenä on käytettävissä kupari tai koboltti. Toimintalämpötilaksi valmistaja on ilmoittanut -10°C – 35°C ja yhden akun kestävyydeksi noin 4 tuntia. Laitteessa on patentoitu, värähtelevä näytteenpidin (VSH vibrating sample holder), jolla kiteiden suuntautuneisuus saadaan satunnaiseksi. Näytteen on oltava kuivaa ja raekoon tulee olla alle 150 μm . Näytemääräksi riittää 15 mg. XRD-resoluutio on $0,25^{\circ}$ 2θ FWHM ja kulman vaihteluväli $5\text{--}55^{\circ}$ 2θ . (Olympus 2016.)

Olympus Terra pXRD:n mahdollisuuksia litologioiden, hydrotermisten muuttumistulosten ja eri malmityyppien tunnistamisessa ovat testanneet kaivosympäristössä mm. Uvarova et al. (2014, 2016), Baensch (2014) ja Burkett (2015). Uvarovan et al. (2014) tutkimuksessa analysoitiin 200 kairasydännäytettä Australian

Nairnen rikkikiisuesiintymästä. Kivet koostuivat metasedimenteistä, joissa oli hienorakeista grauvakkaa, kvartsiitteja sekä rikkikiisu- ja magneettikiisupitoisia hiekkakiviä. Lävistykset sisälsivät myös sulfidimalmeja ja doleriittijuonia. Analyysit tehtiin kannettavilla XRF- ja XRD-analysointilaitteilla sekä laboratoriokäyttöisellä XRD:llä. Kairasydämet logattiin ja analyysituloksia tulkittiin loggausten pohjalta. Laboratoriokäytössä Bruker D4 Endeavor AXS -laitteessa säteilylähteenä oli koboltti, 2 θ -kulman vaihteluväli 5–90° ja kulmaresoluutio 0,02°. Datankeräämiseen käytettiin 7 minuuttia näytettä kohden. Olympus Terra pXRD:n säteilylähteenä oli myös koboltti, 2 θ -kulman vaihteluväli 5–55° ja kulmaresoluutio 0,25°. Datankeräysaika näytettä kohden oli 10 minuuttia.

Laboratorioanalyysiä varten näyte sekoitettiin etanolilla tahnaksi, jotta mineraalikiteiden suuntautuneisuus olisi mahdollisimman satunnainen. Olympus Terra pXRD -laitetta varten näytteelle ei tehty lisäkäsittelyä, koska hiukkasten koko oli alle 130 μm ja näytteille käytettiin pietsoharmonisesti värähtelevää VSH-näytepidikettä. Molemmissa XRD-menetelmissä näytteen määrä oli 100–200 mg. Kaikki näytteet sisälsivät kvartsia, jota käytettiin sisäisenä standardina mineraalien diffraktiohuippujen paikan varmistamiseen ja tarvittaessa korjausten tekemiseen.

Diffraktiodata käsiteltiin ja mineraaliseurueet arvioitiin kvantitatiivisesti sekä RIR-pohjaisella Bruker Diffrac.eva-ohjelmalla että Rietveld-metodiin perustuvalla Siroquant-tekniikalla. Jokainen taustasta erottuva huippukohta tutkittiin ja jokaisesta analysoidusta näytteestä tehtiin mineraalitunnistus manuaalisesti. Näin varmistettiin, että monifaasisien näytteiden kaikki komponentit saatiin tunnistettua. Vertailukohdaksi valmistettiin kaksi keinotekoista näytettä, jotka sisälsivät tavallisia, helposti tunnistettavia mineraaleja, kuten kvartsia, albiittia, muskoviittia, biotiittia, sarvivälkettä ja rikkikiisua. Keinotekoiset näytteet analysoitiin samalla tavalla kuin muutkin näytteet, ja myös niiden diffraktiodata käsiteltiin molemmilla datankäsittelyohjelmilla. Näin saatuja tuloksia verrattiin oikeiden ja keinotekoisesti valmistettujen näytteiden kesken. Myös XRF-analysointilaitteella saatuja tuloksia verrattiin molemmilla XRD-tekniikoilla saatuihin tuloksiin.

Uvarovan et al. (2014) mukaan keinotekoisista näytesekoituksista saatujen tulosten perusteella laboratoriokäyttöinen XRD-analysointilaitteisto analysoi kiillemineraalien osuuden liian suureksi molemmilla analyysiohjelmilla, vaikka Siroquant-ohjelman antamat

tulokset olivatkin lähempänä oikeita osuuksia. Vastaavasti muiden mineraalien osuudet olivat liian alhaisia. pXRD:llä kerätty data puolestaan antoi kummallakin analyysiohjelmalla tuloksia, jotka olivat lähempänä oikeita mineraaliosuuksia kuin laboratoriolaitteella saadut luvut. Erot liittyvät kiillemineraalien suuntautuneisuuteen sekä Rietveld-menetelmän antamaan mahdollisuuteen korjata suuntautuneisuuden vaikutuksia analyysituloksissa. Kannettavan XRD Terra -analysaattorin värähtelevä näytedikey tuottaa näytteen kaikille kidealkioille satunnaisen suuntautuneisuuden.

XRD-tekniikalla saatuja tuloksia vertailtiin myös kannettavalla XRF:llä saatuihin tuloksiin. XRF-datan avulla saatiin tunnistettua ja erotettua näyteaineistosta metasedimentit, sulfidimineralisaatiot ja doleriittijuonet. XRD:llä saatu sulfidien osuus oli samansuuntainen kuin XRF:llä saadut tulokset, jotka perustuivat rikin määrään.

pXRF:llä kevyimmät alkuaineet, joiden atomiluku on alle 12, jäävät analysoimatta, joten Uvarovan et al. (2014) mukaan tutkimuksessa esimerkiksi Ca-pitoisia karbonaatteja ei voitu osoittaa analyysillä, vaikka kalsium tuli analyysituloksissa esiin selvästi. Myöskään pXRD:n tuottamalla datalla ei saatu todisteita karbonaateista, sen sijaan sillä pystyttiin tunnistamaan kalsiumpitoinen amfiboli, aktinoliitti, joka liittyy esiintymässä havaittuihin doleriittijuoniin. Tämä toimii esimerkkinä siitä, kuinka menetelmät voivat täydentää toisiaan.

Myös Burkett (2015) on tutkinut pXRD:n soveltuvuutta kvantitatiiviseen mineralogiseen analyysiin. Hän vertasi Olympus Terra pXRD -analysaattorilla saatuja tuloksia laboratoriolaitteistolla mitattuihin tuloksiin. Myös XRF-tekniikka oli mukana vertailussa. Näytteinä oli sekä synteettisesti valmistettuja mineraalisekoituksia että hydrotermisesti muuttuneita kiviä eri esiintymistä. Synteettiset näytteet sisälsivät kvartsia, kaoliniittia, muskoviittia, albiittia ja rikkikiisua. Diffraktogrammit analysoitiin kvantitatiivisesti Rietveld-pohjaisella Siroquant-tekniikalla. Synteettisten näytteiden mineraaleista muskoviitin tunnistaminen oli pXRD:llä heikkoa, kun pitoisuudet olivat alle 10 %.

Hydrotermisesti muuttuneiden kivien diffraktio tehtiin laboratorio-XRD:llä ja analysoitiin Siroquant-tekniikalla. Tulokset vahvistettiin XRF-menetelmällä. Kannettavalla XRD:llä datan keräämisessä käytettiin eripituisia aikoja; 5, 10, 20 ja 40 minuuttia. Näytteiden joukossa oli eri kivilajeja ja muuttumistyyppejä. Burkettin (2015)

mukaan tulokset osoittivat, että jo 5 minuuttia riitti kvalitatiivisen analyysin saamiseen kaikista faaseista. Kvantitatiivisen analyysin tulosten tarkkuus taas parani pienten mineraalifaasien osalta merkittävästi sen mukaan, kuinka kauan dataa kerättiin. 20 ja 40 minuutin data-aineiston kvantitatiiviset tulokset vastasivat laboratoriossa saatuja tuloksia kaikkien yli 5 % osuudella esiintyvien päämineraalifaasien kohdalla. Alle 5 % osuudella esiintyvien faasien kohdalla pXRD:llä saatu data vastasi huonosti laboratoriossa kerättyä XRD-dataa, lukuun ottamatta rikkikiisua ja magnetiittia. Yli puolessa näytteistä pXRD kuitenkin tunnisti myös sivumineraalifaasit, vaikka niiden tarkkaa määrää ei pystytty määrittämään.

2.2.3. Kannettava XRD kulttuurihistoriallisessa tutkimuksessa

Kulttuurihistoriallisen tutkimuksen erityisvaatimuksena on, että tutkittava kohde säilyy tutkimuksessa lähes koskemattomana. Tätä tarkoitusta varten Gianoncelli et al. (2008) kehitti XRF/XRD-instrumentin prototyypin, jossa laitetta liikutellaan tutkimuskohteen pinnalla. Kahden laserosoittimen määrittämässä risteyskohdassa röntgensäde läpäisee kohteen pinnan. Menetelmä perustuu analysoitavan pisteen riittävän pieneen kokoon, jotta pinnan mahdolliset vaihtelut ja muodot eivät vaikuttaisi mittaukseen, kuten perinteisessä röntgendiffraktiossa.

Gianoncellin laitteessa röntgensädelähteenä käytettiin kuparianodia, jolloin 2 θ -kulman vaihteluväli oli 10°–50°. Tämä vastaa Gianoncellin mukaan niiden materiaalien d-arvoja, joista kulttuurihistoriallisessa tutkimuksessa ollaan kiinnostuneita. Ilmaisimena laitteessa käytettiin 2D-kuvalevyä (*imaging plate*).

Duran et al. (2010) on vertaillut erilaisia röntgendiffraktioon perustuvia menetelmiä arkeologisessa tutkimuksessa. Siinä kohteet halutaan säilyttää alkuperäisessä asussaan, jolloin näytemäärien on oltava mahdollisimman pieniä. Yhtenä menetelmänä vertailussa oli mukana edellä mainittu, Gianoncellin et al. (2008) kehittämä kannettava XRD-analysointilaitteisto. Tekniikka mahdollistaa esimerkiksi seinämaalauksen mineralogisen analysoinnin ilman mitään kontaktia itse kohteeseen. Röntgensädeilmaisimen ja analysoitavan pinnan etäisyys oli tutkimuksessa 15 mm.

Duranin et al. (2010) tutkimuksen kohteena olivat Pompeijin seinämaalausten pigmentit, joista löydettiin muun muassa götiittiä, hematiittia, sinooperia, glaukoniittia, kalsiittia, dolomiittia ja aragoniittia. Tutkimuksen yhtenä tuloksena todettiin, että kannettavalla XRD-järjestelmällä saatiin samankaltaisia tuloksia kuin tarkkuudeltaan paremmalla mikrodiffraktiotekniikalla. Parhaat tulokset saatiin kuitenkin SR-HRPD-menetelmällä (synchrotron high-resolution X-ray powder diffraction).

2.2.4. pXRD:n etuja ja rajoitteita

Kannettavan teknologian suurimpia etuja perinteisiin laboratoriolaitteisiin verrattuna ovat laitteen kestävyys kenttäolosuhteissa, liikkuvien osien ja vesijäähdytyksen puuttuminen, laitteen pieni koko sekä vähäinen virrankulutus (Baensch 2014). Kannettavan XRD:n hyviä puolia ovat Burkettin (2015) mukaan datankeräyksen suhteellinen nopeus kenttäolosuhteissa sekä se, että edistyneiden näytepidikkeiden ansiosta näytettä ei tarvitse juuri esikäsitellä.

Uvarovan et al. (2014) mukaan tutkimuksessa pystyttiin tunnistamaan näyte kivien mineraalit ja niiden osuudet vertailukelpoisesti molemmilla XRD-tekniikoilla ja analyysiohjelmistoilla. Kannettavassa XRD-analysaattorissa etuna oli kuitenkin värähtelevä näytepidin, joka eliminoi laattamaisten mineraalien, kuten kiilteiden, kloriittien ja amfibolien tuottaman vääristymän analyysituloksissa. Asian pystyy korjaamaan myös Rietved-menetelmää käyttävällä analyysiohjelmistolla. Tutkimuksessa tuodaan kuitenkin esiin, että RIR-pohjaiset menetelmät ovat käyttäjäystävällisempiä, koska ne eivät vaadi syvällistä perehtymistä XRD-tekniikkaan tai kide-tieteeseen.

Uvarovan et al. (2016) tutkimuksessa näytteenä oli porasoijaa, joka osoittautui ihanteelliseksi näytemateriaaliksi hienojakoisen raekokonsa takia. Tutkimuksen mukaan porasoija myös edustaa kiviainesta paremmin kuin kairasydän ja sen avulla voidaan saada jopa senttimetrin tarkkuudella tietoa kiven geokemiallisista muutoksista. Uvarovan et al. (2016) mukaan porasoija sopii hyvin reaaliaikaiseen analyysiin. Kannettavilla XRF- ja XRD-analysaattoreilla analysoituna se on perinteistä kairasydänloggausta ja laboratoriokäsittelyä nopeampi ja halvempi tapa saada kvantitatiivista geologista tietoa.

Tulosten tarkkuus ja luotettavuus ovat tärkeimpiä tekijöitä laitteen käyttökelpoisuutta arvioitaessa. Burkettin (2015) mukaan pXRD:n avulla pystytään tunnistamaan muuttuneita mineraaliseurueita, mikä on malminetsinnän kannalta tärkeää, koska siten päästään malmiesiintymän tai geotermisen systeemin syntyolosuhteiden jäljille. Laitteella ei kuitenkaan pystytä luotettavasti tunnistamaan mineraaleja, joiden osuus on vain muutama prosentti näytteestä. Myös heikosti kiteytyneet ja amorfiset materiaalit, joita on tyypillisesti esimerkiksi sekundäärisessä kaivosjätteessä, tuottavat huonoja diffraktiotuloksia (Jamieson et al. 2015).

2.3. Näytteiden valmistelu ja mittaus maastossa

Ennen XRD-analyysia näytteet rikastettiin kentällä. Rikastusmenetelminä käytettiin spiraalirikastusta (ns. kultakoira) ja painovoimaperustaista Knelson-separaattoria.

Näytteenotto maastossa tehtiin lapiolla 12 litran pusseihin. Näytepisteet valittiin aikaisempien tutkimusten perusteella valmiista tutkimusmontuista lukuun ottamatta rapakallionäytteitä, joita varten kaivettiin tuoreita monttuja. Pisteet merkittiin maastotietokoneen Maapeli-sovelluksella ArcGIS:iin. Muistiinmerkittäviä tietoja olivat koordinaatit, maalaji (moreeni tai rapakallio), maannoshorisontti (C), alkusyvyys, loppusyvyys, näytteen määrä (12 l), maankäyttö (esim. metsä) sekä moreenissa myös väri.

Näytepisteistä kerätyt 12 litran pussit vietiin maastossa perustettuun näytteenkäsittelypisteeseen, jossa näytteet sekoitettiin ja kahtioitiin kahteen osaan kultakoira-ajoa ja Knelson-ajoa varten (Kuva 8). Ennen käsittelyä näytteet mitattiin pXRF:llä.



Kuva 8. Näytteen kahtiointia maastossa Vuotson Mäklärässä.

Kultakoira-ajoa varten näyte pesuseulottiin vesisaavissa alle 2 mm:n raekokoon. Sen jälkeen näytettä syötettiin muutaman desin erissä kultakoiran spiraaliin, jonka kallistuskulmaa säädettiin. Myös spiraaliin tulevan veden painetta säädettiin sen mukaan, miten raskasta materiaalia haluttiin kerätä. Raskain aines kulkeutuu laitteen spiraalin keskellä olevasta reiästä pikkukippoon, muu aines valuu spiraalin yli veden mukana alla olevaan saaviin (Kuva 9). Vesilähteenä maastossa oli 1000 litran sammio, josta letkulla ja pumpulla saatiin vettä laitteeseen.



Kuva 9. Kultakoira toiminnassa maasto-olosuhteissa.

Kahtioidun näytteen toinen osa knelsonoitiin Lapin AMK:n Knelson-separaattorilla (Kuva 10), jossa käytettiin REE-mineraalien erotukseen optimoituja parametreja. Myös Knelsonilla näytteet ensin pesuseulottiin alle 2 mm:n raekokoon sekä ajettiin kahteen kertaan, jolloin ensimmäisen ajon tuloksena olivat raskaat ja toisen ajon tuloksena keskiraskaat ainekset (Karinen 2018). Näytetunnuksissa ensimmäinen ajo on Knel1 ja toinen ajo Knel2. Kultakoira-ajot puolestaan on nimetty tunnuksilla KK1 ja KK2.



Kuva 10. Knelson-rikastin.

Kannettavan XRD:n analyysiä varten kultakoira- ja Knelson-rikasteille tehtiin ns. mikrovaskaus matalalla muovilautasella, jolloin saatiin erotettua raskain osa vielä tarkemmin (Kuva 11). Mikrovaskauksessa käytettiin astianpesuainetta veden pintajännityksen alentamiseksi. Ennen analysointia näytteet kuivattiin. Maastossa tähän tarkoitukseen käytettiin pientä kaasupoltinta, muuten näytteet kuivatettiin uunissa 50° C:n lämpötilassa. Kuvassa 12 on pXRD kentällä. Laite on langattomassa yhteydessä maastotietokoneeseen.



Kuva 11. Kultakoiralla rikastetun näytteen mikrovaskausta.



Kuva 12. Kannettava XRD toiminnassa maasto-olosuhteissa.

pXRD:n mukana samassa paketissa tulivat pieni mortteli ja 150 μm :n seula, jonka läpi näyteaines kaadettiin aina ennen näytekoteloon annostelua. Liian isot rakeet tuottavat käyttökelvottoman kuvaajan ja saattavat myös rikkoa näytekotelon ikkunan. 150 μm toimi tutkimuksessa myös luontevana rajana eri raekokoja testattaessa. Yli 150 μm :n näyteaines jauhettiin morttelilla, mutta alle 150 μm :n ainesta ei jauhettu ennen analysointia, paitsi kun haluttiin kokeilla, vaikuttaako jauhaminen laitteen tuottamaan kuvaajaan. Kannettavalla XRD:llä analysoitavan näytteen raekoon tulee kuitenkin olla tarpeeksi suurta, jotta aines liikkuu vaivattomasti värähtelevässä näytekotelossa.

Mittausten välissä näytekotelo, seula, mortteli, annostelulusikka sekä morttelin puhdistukseen käytetty suti puhdistettiin paineilmalla. Näytekotelon ikkunat ruuvattiin tarvittaessa auki ja puhdistettiin silmälasinpuhdistusliinalla, jos näyteaines ei muuten irronnut.

Kuvassa 13 näytettä annostellaan kannettavan XRD-analysaattorin näytekoteloon.



Kuva 13. Näytettä annostellaan pienellä lusikalla kannettavan XRD-analysaattorin näytekoteloon.

pXRD:n analysointiaika oli yksi testattava muuttuja. Mitä enemmän heijasteita saadaan, sitä paremmin signaalit erottuvat kohinasta. Kenttäolosuhteissa ei kuitenkaan ole tarkoituksenmukaista käyttää liikaa aikaa yhden näytteen analysointiin, joten laitetta testattaessa haluttiin määrittää mahdollisimman lyhyt analyysiaika, jolla saataisiin riittävä tarkkuus. Aiemmissa tutkimuksissa riittäväksi näytteenottoajaksi on arvioitu noin 10 minuuttia, mutta tässä tutkimuksessa se oli vähimmäisaika. Laitteessa analyysiajan

laskennassa käytettiin yksikkönä valotuskertoja (exposures), joiden määrä oli oletusasetuksissa määritetty 250:ksi. 10 minuutin mittausajassa valotuskertoja tuli noin 55/250. Joillekin näytemateriaaleille se oli riittävä määrä hyvän kuvaajan saamiseksi, toisilla näytteillä hyvää kuvaajaa ei tullut edes 250/250-analyysiajalla.

2.4. XRD-kuvaajien tulkinta

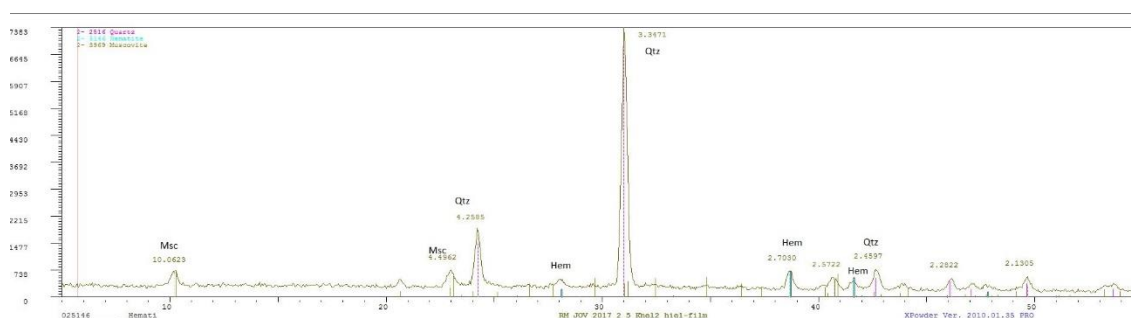
Olympus Terra pXRD:llä saatua dataa tulkittiin laitteen mukana tulleella X Powder-ohjelmalla. Käytössä oli AMCSD:n (American Mineralogist Crystal Structure Database) Difdata.txt-tietokanta, joka koostuu pelkästään mineraaleista. Vertailun vuoksi osa samoista tiedostoista tulkittiin myös Oulun yliopiston Mikroskopian ja nanoteknologian keskuksen (MNT) PDXL2-ohjelmalla, jolla tulkittiin myös kaikki MNT:n laboratorion Rigaku XRD:llä saadut kuvaajat. PDXL2-analyyseissä tietokantana oli ICDD:n PDF-4, jota pidetään luotettavimpana mineraalitietokantana. Molempien ohjelmien kvantitatiivinen laskenta perustuu RIR-metodiin, tosin PDXL2:ssa pystyi valitsemaan myös Rietveld-menetelmän. Siihen liittyi tiettyjä hankaluuksia, joten PDXL2:lläkin tehdyt analyysit perustuvat pääosin RIR-menetelmään.

Tulkintoja tehdessä periaatteena oli merkitä ensimmäisenä selkeimmät piikit, eli esimerkiksi Mäkäran tapauksessa kvartsi, hematitiitti ja magnetiitti. Loput piikit valittiin siten, että ohjelman antamista ehdotuksista tarkasteltiin niitä mineraaleja, jotka aiemman tutkimuksen mukaan löytyvät näytealueelta. Ainakin suurimpien piikkien piti täsmätä kuvaajaan, tosin joskus kuvaajasta oli vaikea nähdä, mikä on piikki ja mikä taustaa. X Powderilla viimeisenä haettiin mineraaleja boolean search -toiminnolla, jos etsittiin tiettyä mineraalia, jota ohjelma ei ehdottanut oma-aloitteisesti. Myös PDXL2-ohjelmassa oli vastaava mahdollisuus.

Ohjelmien käytössä on jonkin verran eroja, esimerkiksi PDXL2 näyttää tietokannan mineraalitietueiden laatuarvion; jos tietue on standarditasoinen tai indeksoitu tietue, sen laatu on varmistettu. Indeksoimattomien tietueiden laadusta ei sen sijaan ole takeita. X Powder taas on helppokäyttöisempi ohjelma, ja se onkin suunniteltu nopeaan analysointiin, joka ei vaadi syvällistä perehtymistä röntgendiffraktion periaatteisiin. Mineralogista tietämystä sen sijaan tarvitaan molempien ohjelmien käytössä.

Tulkitsijan päätettäväksi jää, mitkä heijasteet ovat taustasta erottuvia piikkejä. Tämän takia näytteiden mittaussajan tulisi olla mahdollisimman pitkä, jotta kuvaajasta tulisi selkeä ja tulkinta olisi luotettavampi. Ohjelma ei siis anna yksiselitteisiä vastauksia, vaan hakee lähinnä ehdotuksia mineraaleista, joiden XRD-piikit tietokannassa osuvat lähelle näytteen tuottamia piikkejä. Näytteen XRF-dataa voi käyttää apuna mineraalien haussa, kun hakukriteeriksi voi laittaa ne alkuaineet, joita haettavassa mineraalissa on oltava.

Kuvassa 14 on esimerkki kuvaajasta, jossa on selkeät piikit päämineraaleille.



Kuva 14. Kannettavalla XRD:llä tuotettu kuvaaja, jossa on selkeät kvartsin, muskoviitin ja hematitiin piikit. Numerot piikkien kohdalla ovat d-arvoja (Å). Vasemman reunan pystyaskelilla on heijasteen intensiteetti (cps) ja alhaalla vaaka-akselilla heijasteen 2θ-kulma.

Piikkien tunnistamisessa helpointa on katsoa ensin oletettujen mineraalien pääpiikit ja etsiä niitä kuvaajasta. Jos eri mineraalien piikit menevät päällekkäin, täytyy yrittää löytää sivupiikkejä. Piikin kohta on tärkeämpi kuin intensiteetti. Jotkut mineraalit antavat heijasteen helpommin kuin toiset.

XRD-kuvaajan piikkien d-arvoja voi myös verrata suoraan mineraalien tiedettyihin d-arvoihin. Esimerkiksi Handbook of Mineralogy -sivustolta selviää muun mineralogisen tiedon ohella myös kunkin mineraalin XRD-piikkien paikat; pääpiikkien ohella myös pienempien piikkien d-arvoista voi olla apua mineraalin selvittämisessä. Useiden mineraalien pääpiikit osuvat toistensa kanssa päällekkäin, jolloin etsityn mineraalin mahdollisimman monen sivupiikin on osuttava kohdalleen, jotta mineraali voidaan tunnistaa kuvaajasta. PDF-minerals-ohjelmalla mineraaleja voi hakea d-arvon perusteella. Ohjelma antaa mineraalille myös muut piikit, joita voi etsiä XRD-kuvaajasta. Piikkien on myös oltava merkittäviä eli erotuttava hyvin taustasta. Kuitenkin, koska näytteet ovat peräisin luonnosta eivätkä siis noudata tarkkoja sääntöjä tai kaavoja, piikkien paikat voivat vaihdella näytteittäin kuten mineraalikoostumuksetkin.

Metamiktisiä mineraaleja ovat ne, joissa on heikosti sitoutuneita kationi- ja anioniryhmiä, esimerkiksi Zr, Th, U, REE, Si, Nb, Ta ja Ti. Metamiktisiä mineraaleja (esimerkiksi zirkoni, thoriitti, allaniitti, gadoliniitti, pyrokloori, samarskiitti, euxeniitti, niobitantaalit) on XRD:llä vaikea löytää, koska niiden kiderakenne voi olla tuhoutunut. Uudelleenkiteyttäminen 1000° C asteessa muuttaa ne toisiksi mineraaleiksi, jolloin alkuperäinen mineraali voi olla jäljitettävissä. (Lima-De-Faria 1964.)

XRD-kuvaajassa metamiktiset mineraalit aiheuttavat ”kummun” kuvaajan alkupäähän. Karbonaatit ja fosfaatit kuuluvat myös vaikeasti XRD:llä havaittaviin mineraaleihin, koska niiden kiderakenne ei välttämättä ole selvä.

ALS-laboratoriosta tilatuissa XRD-analyyseissä oli käytetty PANalytical X’Pert Pro - jauhediffraktometriä ja Co K α -säteilyä. Datankeräysaika oli puoli tuntia. Kuvaajien analysointi suoritettiin JADE-ohjelmalla (V2010, Materials Data Inc.) ja käytettyjä tietokantoja oli useita (PDF4+, AMCSD, COD).

2.5. FE-SEM

Kenttäemissio-pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli FE-SEM-laitteella (Field Emission Scanning Electron Microscope) tehdyt analyysit suoritti Sari Lukkari Espoon GTK:n laboratoriossa. Laitteena oli JEOL JSM 7100F Schottky, johon oli liitetty Oxford Instrumentsin energia-dispersiivinen spektrometri (EDS) X-Max 80 mm² (SDD). Analyyseissä käytettiin 20 kV:n kiihdytysjännitettä ja 1,3 nA:n elektronisäteen virran voimakkuutta.

FE-SEM-analyysiä varten näytteistä tehtiin epoksinapit, jotka päällystettiin hiilellä sähkönjohtavuuden aikaansaamiseksi. Hienorakeisista näytteistä (< 150 μm) analysoitiin noin 10 000 yli 7,5 μm (ecd) raetta ja karkearakeisista (150 μm –2 mm) näytteistä 3100–4500 yli 7,5 μm (ecd) mineraaliraetta. Näytteiden modaalikoostumus selvitettiin INCA Feature -ohjelmalla, jolla käyttäjä luo mineraaliluokitukset FE-SEM-analyysissä esiin tulleiden alkuaineiden ja niiden jakauman perusteella. Analyysien laatu on semikvantitatiivinen ja tulokset on normalisoitu 100 %:iin. Faasitunnistus perustuu EDS-spektristä konvertoituun numeeriseen alkuainekoostumukseen. Lukkarin mukaan faasien tarkka tunnistaminen em. menetelmällä ei ole aina mahdollista, jos faasit tai mineraalit

sisältävät hiiltä, OH- tai H₂O-ryhmiä tai Be ja sitä kevyempiä alkuaineita. Eri faaseja, joilla on sama kemiallinen kaava, ei pystytä erottamaan toisistaan.

FE-SEM-analyysien tuloksissa näytteiden mineralogiset koostumukset on esitetty sekä pinta-alaprosentteina (vol-%) että rakeiden (feature) osuuksina. Tässä työssä esitetyissä taulukoissa FE-SEM-tulokset ilmoitetaan raemääräosuuksina, jotta yksittäiset isot rakeet eivät vääristäisi tuloksia. Taulukoista on poistettu ne faasit, joita esiintyy alle 10 raeetta. Luokittelemattomat faasit (unclassified) sisältävät mm. faasien rajapinnoille ja epoksinapin rakoihin osuneita analyysijä. Unclassified-analyysit on tarkistettu manuaalisesti jokaisen näytteen kohdalla.

Lukkarin mukaan faasit, jotka esiintyvät hivenainepitoisuuksina, eivät tule esiin valituilla analyysiparametreilla. Parametrit on valittu siten, että näytteestä saadaan modaalikoostumus, eli mukana ovat kaikki BSE-kuvassa (Back Scattered Electron) epoksia kirkkaammat faasit. Jos näytteestä haluttaisiin skannata kultaa tai muita raskaita faaseja, jotka esiintyvät hivenenä, analysoitavan raekoon alarajan pitäisi olla 1–2 µm ja analyysin kohteena olisivat vain kaikkein tiheimmät faasit.

Lapin AMK:ssa tehtyt FE-SEM-analyysit eroavat Espoon analyyseistä muun muassa siten, että mineraalikoostumukset on määritetty kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisessä selvitettiin päämineraalien osuudet rakeiden lukumäärien perusteella. Analyysiin otettiin 6000 raeetta. Toisessa vaiheessa näytteistä määritettiin raskasmineraalien osuudet siten, että uusi analyysi tehtiin tarkemmalla suurennoksella ja tarkasteluun sisältyivät vain ominaispainoltaan zirkonia vastaavat ja sitä raskaammat mineraalipartikkelit. Tarkasteltavana alueena oli toisessa vaiheessa näytteen kaikki rakeet. (Karinen 2018.)

Tulokset-luvun Taulukossa 11 on Vuolijoen näytteiden 8.10 < 150 µm ja 7.1 kohdalla myös sarake Oma FE-SEM, jossa on analyysitulokset Oulun yliopiston Mikroskopian ja nanoteknologian laitoksen (MNT) FE-SEM-mittauksesta. Laitteena oli Zeiss Ultra Plus ja analyyseissä käytettiin 15 kV:n kiihdytysjännitettä ja 2,3 nA:n elektronisäteen virran voimakkuutta. Ajo tehtiin samoille napeille kuin Espoossa. Näytteistä analysoitiin noin 9000 raeetta ja minimiraekoko oli 1 µm. Luokittelun olen tehnyt itse INCA features -ohjelmalla.

Useita FE-SEM-analyysijä oli tarpeen tehdä vertailun vuoksi, koska menetelmän mineraaliluokitukset perustuvat paitsi luokittelijan asiantuntemukseen, myös näytteen mineralogiaan, jolloin samaa luokittelua ei välttämättä ole tarkoituksenmukaista käyttää

eri paikoista otetuille näytteille. Kannettavalla XRD:llä tehdyt analyysit on pääsääntöisesti suoritettu ennen FE-SEM-analyysseja.

3. TUTKIMUSKOhteET

Indika-projektissa testattiin Olympus Terra pXRD-analysaattorin käyttöä kesällä 2017 Vuotsossa Mäkärän Au-REE-mineralisaation alueella sekä Soklin karbonaattiesiintymässä ja sitä ympäröivällä feniittikehällä Kyörtesselässä. Kesällä 2018 näytteitä otettiin Vuolijoella, Otanmäen V-Ti-Fe-esiintymän läheisellä REE-potentiaalisella alueella.

3.1. Mäkärä, Vuotso

Keski-Lapissa sijaitsevaa Mäkärän Au-REE-mineralisaatiota on tutkittu paljon. Sieltä kerätyistä alueellisista maaperä- ja litogeokemiallisista aineistoista on löydetty merkittäviä pitoisuuksia esimerkiksi lantaania (La) ja yttriumia (Y). Korkea Y-pitoisuus tarkoittaa usein myös raskaiden REE-alkuaineiden rikastumista kallioperään (Sarapää et al, 2013, Sarapää ja Sarala 2013). Myös kesän 2017 näytteenotossa hyödynnettiin aiemmissa tutkimuksissa tehtyjä kaivinkonemonttuja sekä REE-potentiaalisiksi tiedettyjä kohteita maastossa.

Mäkärästä on paljastunut muutaman kilometrin pituinen kulta-hematiittikvartsijuoniverkosto, jonka eräistä osista on mitattu keskimäärin 0,04–0,1 prosentin REE-pitoisuuksia. Hematiittivaltaisen juonen poikki otettiin rapakallionäytteitä muutaman metrin välein. Lisäksi otettiin moreeninäytteitä sekä tiedetystä mineralisaatiosta että sen vierestä. Alueella on myös valkoista kaoliinisavea sekä vihreää savea, jotka olivat kiinnostavaa näytemateriaalia pXRD:n testaamiseen. Mäkärästä aiemmissa tutkimuksissa löytyneitä REE-mineraaleja ovat mm. rabdofaani, allaniitti, bastnäsiitti, eukseniitti, kolumbiitti, monatsiitti ja ksenotiimi. Alueen päämineraaleja ovat hematiitin ohella Fe-sarvivälke, albiitti ja muskoviitti. Lisäksi on löydetty mm. zirkonia, kloriittia, ilmeniittia ja granaattia. (Lehtonen et al. 2011, Sarapää ja Sarala 2013.)

3.2. Sokli, Savukoski

Soklin karbonatiitti-intruusio sijaitsee Itä-Lapissa. Se kuuluu Kuolan alkaliprovinssiin, jonka iäksi on määritetty noin 360–380 miljoonaa vuotta (Kramm et al. 1993). Intruusio on suppilonmuotoinen, monivaiheinen plutoni, jonka halkaisija on noin 5 km. Se koostuu magmaattisesta karbonatiittiytimestä, jota ympäröi metakarbonatiitti sekä feniittikehä (Vartiainen 1980, 2001). Intruusiossa on valtava fosfaattiesiintymä, jonka lisäksi sinne on rikastunut niobia (Nb), tantaalia (Ta), zirkoniumia (Zr), urania (U) ja raskaita REE-alkuaineita (Korsakova et al. 2012).

GTK on tehnyt tutkimuksia Jammissa, joka sijaitsee eteläisessä Soklissa, feniittikehän ja sitä leikkaavien karbonatiittijuonten alueella (Sarapää et al. 2013). Jammin kallioperä koostuu arkeeisista mafis-vulkaanisista kivistä ja tonaliittisista gneisseistä, jotka ovat feniittiytyneet voimakkaasti. Alueelta löydettyjä, REE-pitoisia karbonaattimineraaleja ovat ancyliitti ja bastnäsiitti. Niihin on rikastunut runsaasti kevyitä REE-alkuaineita, fosforia (P), fluoria (F), strontiumia (Sr) ja bariumia (Ba). Apatiittia esiintyy isoina, pitkittäisinä rakeina, ja sen yhteydessä on havaittu baryyttia ja monatsiittia. Alueelta on löydetty myös rabdofaania, francoliittia, pyroklooria, baddeleyiittia sekä titanium-sinkki-strontium-mineraaleja. Muita siellä esiintyviä mineraaleja ovat esimerkiksi götiitti, kalsiitti, tremoliitti ja flogopiitti. (Sarapää et al. 2013.)

Soklin karbonatiittivyöhykkeellä Indika-projektin näytteitä otettiin aiemmin kaivetuista montuista, joista oli jo saatu kohonneita REE-mineraalipitoisuuksia. Erityisen kiinnostuksen kohteena oli Nb-rikkaaksi todettu alue. Kyörtesselän feniittikehältä näytteitä otettiin lapiolla kaivetuista kuopista.

3.3. Mustikkakangas, Vuolijoki

Otanmäen V-Ti-Fe-esiintymä sijaitsee ortoamfiboliitti-gabbro-anortosiitti-intrusiiveista ja alkalisista granitoideista muodostuvalla, paleoproterotsooisella vyöhykkeellä, joka myötäilee Pudasjärven ja Iisalmen arkeisten blokkien välistä rajaa. Alueen alkaliset

granitoidit on todettu potentiaalisiksi REE- Zr- ja Nb-lähteiksi. Harvinaiset metallit ja maametallit liittyvät pääasiassa alkaliisiin gneisseihin. Alueella esiintyviä mineraaleja ovat muun muassa fergusoniitti (Nb, Y, HREE), allaniitti (LREE), kolumbiitti-tantaliitti (Nb), pyrokloori (Nb, Ti) ja zirkoni. Muita alueelle tyypillisiä mineraaleja ovat esimerkiksi magnetiitti, hematitiitti, egiriini ja egiriini-augiitti, arfvedsoniitti, albiitti sekä rutiili. (Eilu et al. 2012.)

4. ANALYYSITULOKSET

Analyysituloksissa ensimmäisenä esitetään pXRD:llä havaitut REE-mineraalit eri tutkimuskohteissa. Sen jälkeen esiteltäviin tuloksiin on poimittu vertailuja eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten kesken. Ensimmäisenä vertaillaan pXRD:llä saaduista kuvaajista XPowder-ohjelmalla tehtyjä analyysijä ja laboratorioissa tehtyjä XRD-analyysijä. Toisena vertailussa ovat kahdella eri ohjelmalla samoista pXRD-kuvaajista saadut tulokset, ja kolmantena vertailuaineistona ovat tulokset FE-SEM-analyysistä. FE-SEM-menetelmää pidetään sekä kvalitatiivisesti että kvantitatiivisesti luotettavampana menetelmänä kuin XRD:tä, mutta sillä taas ei voida erottaa toisistaan eri mineraaleja, joilla on sama kemiallinen koostumus. Esimerkiksi rautaoksidea käsitellään FE-SEM-analyysissä yhtenä luokkana.

4.1. pXRD:llä tunnistetut REE-mineraalit

REE-mineraalien tunnistettavuus pXRD:llä vaihtelee. Eri tutkimuskohteiden näytteistä löydettiin XPowder-ohjelman analyysissä sekä kohteille tyypillisiä mineraaleja että kyseenalaisempia mineraaleja, joille ei löytynyt vahvistusta myöskään FE-SEM-analyysissä. Taulukoissa 2–4 on esitetty Mäkärän, Soklin ja Vuolijoen näytteistä ja niiden eri rikastus- ja raekokofraktioiden pXRD-kuvaajista XPowder-ohjelmalla tunnistetut mineraalit. Viimeisessä sarakkeessa on kyseisestä näytteestä FE-SEM-analyysissä tunnistetut REE-mineraalit.

Taulukko 2. Mäkäran näytteiden pXRD-kuvaajista tunnistetut REE-mineraalit. Sarakkeissa on näytteiden eri rikastus- ja raekokofraktiot. KK = kultakoira, Knel = Knelson.

Mäkära								
Näyttenro	KK1 hieno	KK1 karkea	KK2 hier	Knel1 hieno	Knel1 karkea	Knel2 hieno	Knel2 karkea	FE-SEM
1.1	Xtm, Mnz, Col	Xtm, Col		Xtm, Mnz, Col				
2.7	Xtm, Mnz	Mnz		Mnz				-
2.11				Xtm, Mnz, Col	Xtm, Mnz, Col, Cer	Xtm, Aln	Xtm, Col	
3.1	-			Xtm, Mnz, Col	-	Xtm, Mnz	-	
4.1	Xtm, Mnz, Col			Xtm, Mnz, Col, Cer				
5.2	Xtm, Col			-	Xtm, Mnz	Xtm, Rha	Xtm, Mnz	-
6.1	Xtm, Mnz	-						Mnz
7.1	Xtm			Xtm, Mnz, Col, Anc				
8.1	Xtm, Mnz	Xtm, Mnz	Xtm, Mn	Xtm, Mnz	Xtm, Mnz	Xtm, Bas	-	Xtm, Mnz, Col
9.1	Xtm, Mnz							Mnz
10.2	Xtm, Mnz			Xtm, Mnz	Xtm, Fer	Xtm, Mnz	Xtm, Anc	
11.1	Xtm, Mnz	-						
11.3				-		Xtm, Col		
Xtm = Ksenotiimi Y(PO ₄)				Anc = Ancyliitti Sr(La, Ce)(CO ₃) ₂ (OH)(H ₂ O)				
Mnz = Monatsiitti (Ce,La,Nd,Sm)(PO ₄)				Pcl = Pyrokloori Ca ₂ Nb ₂ O ₇				
Col = Kolumbiitti (Fe ₂ +,Mg,Mn)Nb ₂ O ₆				Bas = Bastnäsiitti (Ce,La,Nd,Y)(CO ₃)F				
Aln = Allaniitti CaCe(Al ₂ Fe ₂ +) [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O(OH)				Eux = Eukseniitti (Y, Ca, Ce)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆				
Cer = Ceriitti (Ce,La,Ca) ₉ (Mg,Fe ₃ +) [SiO ₄] ₃ (SiO ₃ OH) ₄ (OH) ₃								
Rha = Rhabdofaani (Nd, Ce, La)PO ₄ (H ₂ O)				ei tulosta				

Taulukko 3. Soklin näytteiden pXRD-kuvaajista tunnistetut REE-mineraalit. Sarakkeissa on näytteiden eri rikastus- ja raekokofraktiot. KK = kultakoira, Knel = Knelson.

Sokli								
Näyttenro	KK1 hieno	KK1 karkea	KK2 hier	Knel1 hieno	Knel1 karkea	Knel2 hieno	Knel2 karkea	FE-SEM
12.1				Col, Rha, Cer, Mnz, Pcl		Xtm, Col, Cer	Mnz, Pcl	Col, Cer, Mnz, Pcl
12.3				Xtm, Anc	Xtm, Col, Eux	Xtm, Col, Pcl	Xtm, Col, Anc	
13.1				Col, Eux	Mnz, Pcl	Xtm, Col, Pcl	Col	Xtm, Col, Mnz, Pcl
13.3				Col, Pcl	Mnz, Pcl, Anc	Mnz, Col, Pcl	Mnz, Col, Pcl	
14.1				Xtm, Col, Anc	Xtm, Anc, Pcl	Xtm, Anc, Pcl	Mnz, Anc, Pcl	
15.1				Mnz, Co, Anc,	Anc, Pcl	Xtm, Anc, Pcl	Pcl	
16.1				-	Col	Anc, Pcl	Anc, Pcl	
17.1				Mnz, Col, Anc	Mnz, Anc, Pcl	Xtm, Mnz, Col, Anc, Pcl		
18.1				Mnz, Anc, Pcl	Anc, Pcl	Xtm, Anc	Anc	
19.2				Anc, Pcl	Mnz, Col, Anc, Pcl	Mnz, Pcl	Mnz, Col, Pcl, Aln	
Xtm = Ksenotiimi Y(PO ₄)				Anc = Ancyliitti Sr(La, Ce)(CO ₃) ₂ (OH)(H ₂ O)				
Mnz = Monatsiitti (Ce,La,Nd,Sm)(PO ₄)				Pcl = Pyrokloori Ca ₂ Nb ₂ O ₇				
Col = Kolumbiitti (Fe ₂ +,Mg,Mn)Nb ₂ O ₆				Bas = Bastnäsiitti (Ce,La,Nd,Y)(CO ₃)F				
Aln = Allaniitti CaCe(Al ₂ Fe ₂ +) [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O(OH)				Eux = Eukseniitti (Y, Ca, Ce)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆				
Cer = Ceriitti (Ce,La,Ca) ₉ (Mg,Fe ₃ +) [SiO ₄] ₃ (SiO ₃ OH) ₄ (OH) ₃								
Rha = Rhabdofaani (Nd, Ce, La)PO ₄ (H ₂ O)				ei tulosta				

Taulukko 4. Vuolijoen näytteiden pXRD-kuvaajista tunnistetut REE-mineraalit. Sarakkeissa on näytteiden eri rikastus- ja raekokofraktiot. KK = kultakoira, Knel = Knelson.

Vuolijoki								
Sample	KK1 hieno	KK1 karkea	Knel1 < 0,063	Knel1 hieno	Knel1 karkea	Knel2 hieno	FE-SEM	
1.1			Aln, Col, Pcl	Aln, Cer, Pcl	Aln, Col		Aln, Mnz	
2.1	Aln, Mnz, Pcl		Aln	Aln, Mnz, Pcl		Col, Mnz		
3.1	Pcl	Aln, Cer, Col, Mnz, P	Aln, Col, Pcl, A	Aln, Col, Pcl, Fer	Col, Cer, Mnz, Pcl		Mnz	
4.1	Aln, Mnz, Pcl, Aes		Col, Cer, Fer, A	Aln, Cer, Mnz, Pcl, Aes			Col, Mnz	
5.1	-						Mnz, Pcl, Xtm	
6.1							Aln, Cer, Mnz	
7.1	Aln, Cer, Mnz, Pcl, Aes, X	Aln, Mnz, Pcl, Aes		Col, Cer, Mnz, Pcl	Aln, Mnz, Pcl	Col, Pcl	Aln, Mnz, Pcl, Xtm	
8.1	Aln, Col, Mnz, Pcl, Cer, X	Aln, Mnz, Pcl, Aes		Aln, Col, Cer, Mnz	Aln, Mnz, Pcl, Aes		Aln, Col, Mnz, Pcl	
9.1	Aln, Col, Fer, Aes						Mnz, Pcl, Xtm	
Xtm = Xenotiimi Y(PO ₄)				Cer = Cerite (Ce,La,Ca) ₉ (Mg,Fe ₃ +) [SiO ₄] ₃ (SiO ₃ OH) ₄ (OH) ₃				
Mnz = Monazite (Ce,La,Nd,Sm)(PO ₄)				Pcl Pyrochlore Ca ₂ Nb ₂ O ₇				
Col = Columbite (Fe ₂ +,Mg,Mn)Nb ₂ O ₆				Aes = Aeschynite (Y, Nd, Ce, Ca, Fe)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆				
Aln = Allanite CaCe(Al ₂ Fe ₂ +) [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O(OH)				Fer = Fergusonite (Ce, La, Nd, Y)(Nb, Ti) ₂ O ₄				
				ei tulosta				

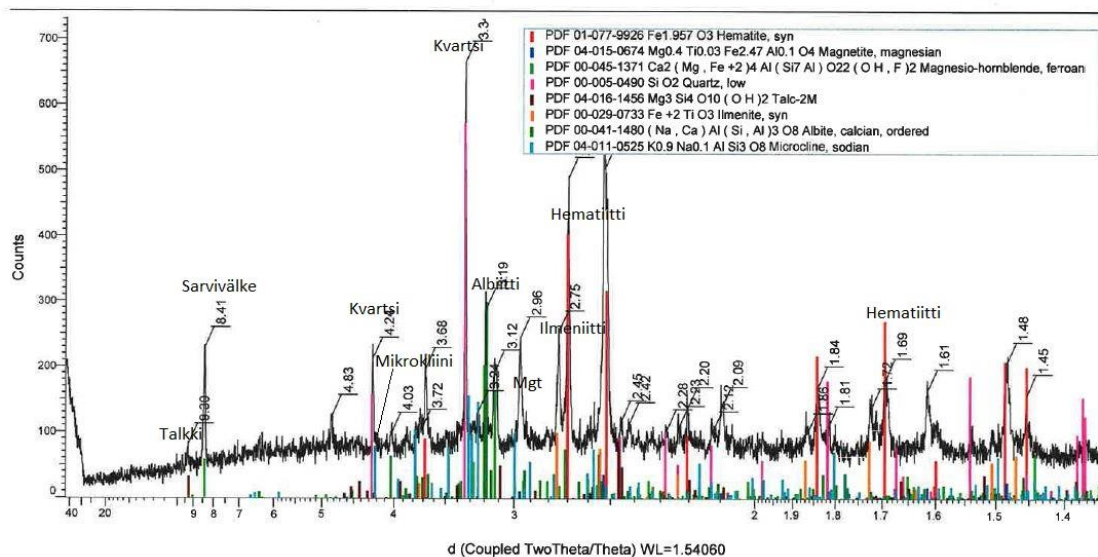
4.2. pXRD vs. laboratorio-XRD

Kannettavalla XRD-analysaattorilla ja XPowder-ohjelmalla saatuja tuloksia verrattiin ensin Mia Tiljanderin Espoon GTK:n laboratorion Bruker XRD:n kuvaajasta diffrac.eva-ohjelmalla tekemään analyysiin. Ensimmäisenä testinäytteenä Bruker XRD:llä oli alle 150 µm:n osuus Mäkäran hematiittipitoisesta moreeninäytteestä RM_JOV\$-2017-8.1_Knell_hie, joka oli ajettu Knelsonilla kerran ja mikrovaskattu. Kuvaajasta löytyivät piikit amfibolille (sarvivälke), talkille, hematiitille, albiitille, kalimaasälvälle ja ilmeniitille (Kuva 15).

29.6.2017

GTK

RM-JOV\$-2017-8.1



Kuva 15. Espoon Bruker XRD:llä saatu kuvaaja ja siitä diffrac.eva-ohjelmalla tehty analyysi Mäkäran moreeninäytteestä.

pXRD:llä ja XPowder-ohjelmalla tehtyyn analyysiin verrattuna Brukerilla ja diffrac.eva-ohjelmalla tuli samoja mineraaleja, mutta lisäksi XPowder ehdotti mm. wakefieldiittiä, topaasia, Ba-yhdisteitä ja kyaniittiä, jotka olivat ohjelman antaman listan kärkipäässä. Amfiboleista tuli sarvivälkkeen sijaan esiin richteriitti useamman kerran. Myös zirkoni tuli useamman kerran listalle melko aikaisessa vaiheessa. Muita olivat mm. kordieriitti ja vesuvianiitti. Huomattavaa on, että ilmeniittiä XPowder ei ehdottanut listan alkupäässä

(vasta myöhemmin), vaikka se tuli Brukerilla selvästi esiin ja myöhemmin myös FE-SEM-tulokset vahvistivat ilmeniitin. Talkkia tai almandiinia XPowder ei ehdottanut ollenkaan, sen sijaan muskoviitin osuus oli huomattava, mutta Brukerilla sitä ei tullut esiin ollenkaan ja FE-SEM-tuloksissakin vain vähän. Kyaniitti, topaasi ja ksenotiimi olivat XPowder-ohjelman ehdotuksia. FE-SEM-analyysissä tuli esiin hieman Al-silikaatteja.

Eri laitteilla saadut tulokset ovat Taulukossa 5. Espoon XRD:n kohdalla +-merkki tarkoittaa, että analyysissä kyseinen mineraali tunnistettiin. Prosenttiosuudet eivät olleet tarkoituksenmukaisia tutkimuksen alkuvaiheessa. FE-SEM-analyysin tulokset ovat mukana vertailussa referenssiarvoina.

Taulukko 5. Vertailua kannettavan XRD:n, laboratorio-XRD:n ja FE-SEM-tulosten välillä, Mäkärän näyte.

8.1. Knel1 hieno	pXRD/XPowder %	Bruker XRD	Espoo FE-SEM
Hematiitti	3	+	Fe-oksidit 35
Magnetiitti	2	+	
Kvartsi	6	+	12
Albiitti	11	+	11
Amfiboli	28	+	15
Muskoviitti	14	-	1
Ilmeniitti	1	+	1
Kalimaasälpä	13	+	5
Kyaniitti	13	-	Al-silikaatti 1
Topaasi	5	-	
Ksenotiimi	1	-	-
Monatsiitti	1	-	0,2
Zirkoni	2	-	1
Talkki	-	+	2
Almandiini	-	-	2

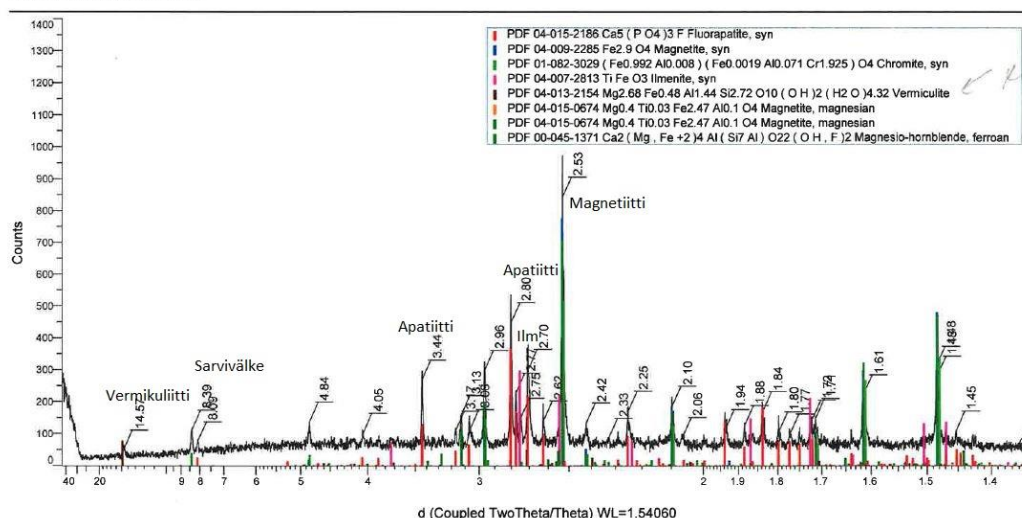
Toinen Espoossa analysoitu esimerkkinäyte oli Soklin RM_JOV\$-2017-12.1_Knel1_hie, eli Knelsonin 1. ajon alle 150 µm:n mikrovaskattu osuus. Kuvaajasta löytyivät piikit

vermikuliitille, apatiitille, magnetiitille, kromiitille, ilmeniitille ja Mg-sarvivälkkeelle (Kuva 16).

29.6.2017

GTK

RM-JOV\$-2017-12.1



Kuva 16. Espoon Bruker XRD:llä saatu kuvaaja ja siitä diffrac.eva-ohjelmalla tehty analyysi Soklista otetusta maaperänäytteestä.

Kannettavan XRD:n kuvaajasta piikkejä tulkittiin eri tavalla. XPowder-ohjelma ei ehdottanut esimerkiksi vermikuliittia eikä ilmeniittia. Viimeksi mainittu tuli analyysiin erikseen haettaessa. Apatiittikin tuli yksittäisenä ehdokaslistalla kaukana erilaisten yhdisteiden jälkeen, vaikka sitä oli näytteessä FE-SEM-tulosten mukaan rautaoksidien jälkeen eniten. Kromiitti tuli esiin vahvana, vaikka myöhemmin tehdyn FE-SEM-analyysin mukaan sitä ei edes pitäisi olla näytteessä kovin paljon. Myös baddeleyiitti ja NbO olivat listan kärkipäässä, samoin monta eri richteriittia. Yhtään kloriittia tai kalsiittia ei tullut esiin kummassakaan XRD-analyysissä, vaikka FE-SEM-analyysissä niitä löytyi. Soklin näytteestä eri laitteilla ja ohjelmilla saadut tulokset ovat Taulukossa 6.

Taulukko 6. Vertailua kannettavan XRD:n, laboratorio-XRD:n ja FE-SEM-tulosten välillä, Soklin näyte.

12.1. Knel1 hieno	pXRD/XPowder %	Bruker XRD	Espoo FE-SEM
Hematiitti	2	-	Fe-oksidi 37
Magnetiitti	7	+	
Amfiboli	46	+	1
Ilmeniitti	2	+	1
Apatiitti	12	+	34
Kromiitti	8	+	-
Pyrooppi	7	-	-
Baddeleyiitti	1,5	-	0,1
Monatsiitti	-	-	0,6
Zirkoni	1	-	0,2
Pyrokloori	2,5	-	0,4
Kloriitti	-	-	2
Vermikuliitti	-	+	-
Kalsiitti	-	-	1

ALS laboratoriosta tilatuissa XRD-analyseissä on mukana myös prosenttiosuudet. Taulukossa 7 on vertailtu ALS laboratorion XRD:llä ja pXRD:llä saatuja tuloksia Soklin näytteelle RM_JOV_2017-13.3. Mukana vertailussa ovat Knelsonin 1. ja 2. ajojen yli 150 µm:n osuudet.

Knelsonin ensimmäisen ajon näytteelle XPowder-ohjelma ehdottaa erilaisia rauta-titaani- sinkki- kupari- nikkeli- ja vanadiinioksideja, joissa on lähes samanlaiset piikit, joten ehdotuksista valitaan magnetiitti, mutta tilalla tai sen lisäksi voisi olla myös esimerkiksi titanomagnetiitti, frankliniitti (Zn), cuprospinelli (Cu), jacobsiitti tai brunogeieriitti (Ge). Hematiitti on toinen isompi piikki. Loppujen, pienten piikkien etsiminen on vaikeampaa. Hakemalla hakien löytyi esimerkiksi kvartsia, pyroklooria, monatsiittia (sekä La että Ce), hydroksyyliapatiittia ja ancyliittia.

Knelsonin toisessa ajossa XPowder ehdottaa magnetiitin, hematiitin ja muiden rautaoksidien jälkeen diopsidia monta kertaa. Lopulta se ei tule laskelmiin, koska osuus on luokkaa 30–40 %, mikä ei voi pitää paikkaansa. Kuvaajassa on selkeä pyrokloorin

piikki 6,0693. Etsittäessä löytyi pieniä piikkejä myös almandiinille, ancyliitille, ja apatiitille. Kvartsi tuli mukaan erikseen hakemalla.

ALS:in lukuihin verrattuna rautaoksidien määrä on XPowderilla taas paljon pienempi. Amfibolin määräsuhteet ovat päinvastaiset eri ajoissa. Zirkoni, apatiitti, granaatti ja kvartsi ovat osuuksiltaan samansuuntaisia sekä ALS:in että XPowderin tuloksissa. ALS:illa ei ole lainkaan REE-mineraaleja, joita taas XPowderilla on saatu esiin hakemalla.

Taulukko 7. ALS laboratorion XRD:n ja kannettavan XRD:n tulosten vertailua yli 150 µm:n fraktiossa. Soklin näyte.

	Knel1 > 150 µm		Knel2 > 150 µm	
RM_JOV\$-2017-13.3	ALS1 XRD	pXRD/XPowder	ALS2 XRD	pXRD/XPowder
Magnetite	29	20	64	19
Hematite	2	5	5	2
Ilmenite	0	9	5	6
Zircon	< 1	0	1	2
Apatite	3	5	3	8
Clay minerals	1	0	0	0
Kaolinite-serpentine	< 1	0	0	0
Muscovite-illite	< 1	0	0	0
Amphibole	35	11	8	30
Clinopyroxene	< 1	0	0	0
Garnet	2	0	3	2
Al-silicate	2	17	0	0
Plagioclase	19	13	4	0
K-feldspar	4	0	1	10
Quartz	3	3	5	2
Dolomite-ankerite	0	0	1	0
Barytocalcite		2		0
Kolumbiitti		0		4
Pyrokloori		2		2
Ancyliitti		5		0
Monaziitti		4		2
Oliiviini		0		3
Zirkonoliitti		0		9

Taulukossa 8 on vertailtu Mäkäran moreeninäytteestä RM_JOV\$-2017-3.1 saatuja ALS laboratorion XRD-tuloksia pXRD:llä saatuihin tuloksiin eri näytefraktioilla. Näytefraktiot on merkitty omilla väreillään. Kahdessa viimeisessä sarakkeessa on mukana myös MNT:n Rigaku XRD:llä ja PDXL2-ohjelmalla saadut tulokset.

Kultakoiranäytteen rautaoksidien yhteismäärässä ei ole paljon eroa ALS:in ja pXRD/XPowderin analyysin välillä, mutta XPowderilla on kvartsia jopa 8 %, kun ALS:illa vain 1 %.

Toisessa näytteessä on suuri ero hematiitin osuudessa: ALS: 49 %, XPowder 4 %. Rigaku/PDXL2:n lukukin on vain 15 %. ALS löysi näytteestä kaoliniitti-serpentiiniä, toisin kuin XPowder ja PDXL2. Muskoviitti ja illiitti on ALS:in tuloksissa yhdistetty, osuus on 12 %. XPowderilla muskoviitin osuus on tuttuun tapaan suuri, 20 %, mutta PDXL2:lla vielä suurempi 27 %. Amfibolia on ALS:illa 5 %, muilla ei yhtään. Kvartsissa erot ovat maltilliset: ALS 22 %, XPowder 29 %. PDXL2:lla kvartsin osuus on jopa 40 %.

Viimeisessä vertailussa ALS:in ja PDXL2:n hematiittiosuudet (41 % ja 49 %) ovat lähempänä toisiaan, XPowderilla taas vain 5 %. Zirkonia on löydetty vain XPowderilla. Magneettikiisua on vain ALS:illa, samoin savimineraaleja, kaoliniitti-serpentiiniä, biotiittia ja amfibolia. Muskoviitille XPowder antaa taas reilun osuuden 22 %, kun ALS:in osuus on 8 % ja PDXL2:n 5 %. Plagioklaasia on ALS:illa 8 % ja XPowderilla jopa 26 %, mutta PDXL:llä ei yhtään. Kvartsin osuudet ovat melko tasaiset: ALS 26 %, XPowder 26 %, PDXL2 39 %. Kalimaasälpää ja Ti-oksidia löytyy vain ALS:in tuloksista. Scheeliittiä on vain PDXL2:n sarakkeesta. Yhteenvetona voidaan todeta, että vaihtelu on suurta. Mineralogiat ovat sentään samankaltaiset kaikissa analyysissä.

Taulukko 8. ALS-laboratorion XRD:n, kannettavan XRD:n ja MNT:n Rigaku XRD:n tulosten vertailua alle 150 µm:n fraktioissa. Mäkäran näyte.

	raskas < 150 μm KK < 150 μm		Knel1 < 150 μm Knel1 < 150 μm Knel1 < 150 μm Knel2 < 150 μm Knel2 < 150 μm Knel2						
RM_JOVŠ-2017-3.1	ALS1 XRD	pXRD/XPowd	ALS2 XRD	pXRD/Xpowd	Rigaku XRD	ALS3 XRD	pXRDXPowder	Rigaku/PDXL2	
Magnetite	7	40	2	0	0	2	0	0	
Hematite	89	51	49	4	15	41	5	49	
Goethite	< 1	0	1	4	0	< 1	5	0	
Ilmenite	1	0	0	0	0	0	0	0	
Zircon	0	0	0	10	0	0	11	0	
Pyrrhotite	0	0	0	0	0	2	0	0	
Clay minerals	0	0	2	0	0	< 1	0	0	
Chlorite	0	0	< 1	7	0	0	0	0	
Kaolinite-serpentine	0	0	4	0	0	2	0	0	
Biotite	0	0	0	0	0	1	0	0	
Muscovite-illite	0	0	12	20	27	8	22	5	
Amphibole	0	0	5	0	0	6	0	0	
Plagioclase	0	0	3	0	0	8	26	0	
K-feldspar	< 1	0	1	0	2	2	0	0	
Quartz	1	8	22	21	40	26	26	39	
Ti-oxide (anatase, rutil	< 1	0	1	0	0	1	0	0	
Scheelite	0	0	0	0	0	0	0	4	
Olivine	0	0	0	6	0	0	0	0	
Cordierite	0	0	0	0	1	0	0	0	
Xenotime	0	0	0	1	2	0	1	0	
Monazite	0	0	0	2	5	0	1,5	0	
Columbite	0	0	0	1	0	0	0	0	

Taulukossa 9 vertaillaan MNT:n Rigaku XRD:llä mitattujen näytteiden tuloksia samojen näytteiden pXRD-tuloksiin. Maasälpien, muskoviitin ja kloriitin osuuksissa on huomattavia heilahteluja. Rigakun näytteitä tulkittiin PDXL2-ohjelmalla, joka ei löytänyt näytteistä zirkonia, ksenotiimia tai monatsiittia, kuten X Powder.

Taulukko 9. Rigaku XRD:n ja pXRD:n tulosten vertailua yli 150 µm:n fraktiossa. Mäkäran näyte.

RM_JOV\$-2017-5.2				
	Knel1kar		Knel2kar	
Mineraali	pXRD %	Rigaku XRD %	pXRD %	Rigaku XRD %
Mgt+Hem	32	24	11	29
Albite	36	3	21	14
Amphibol	0	6	20	24
Quartz	11	9	10	14
Epidote	0	7	11	8
Muscovite	0	0	16	0
K-feldspar	0	24	0	0
Biotite yht.	0	1	0	0
Chlorite	0	18	0	9
Ilmenite	0	0	1	0
Zircon	2	0	1	0
Xenotime	1	0	1	0
Monazite	3	0	2	0

Taulukossa 10 on vertailtu mikrovaskaamattoman Mäkäran näytteen pXRD:n kuvaajasta saatuja analyysijä kahdella eri ohjelmalla. Mukana on myös MNT:n Rigaku XRD:n kuvaajasta saatu analyysi.

Rigaku-ajon kuvaajasta löytyi PDXL2-ohjelmalla mm. illiittia, kaoliniittia ja kloriittia. Piikkien täsmävyys oli hyvä, mutta tuntemattomia piikkejä jäi aika paljon, vaikka kuvaajan piikit olivat selkeitä.

XPowderilla kesällä 2017 tehtyihin analyysihin verrattuna PDXL2:n antama kvartsin osuus, 40%, on selkeästi isompi (XPowder 12 %), muskoviitin osuus, 4 %, pienempi (XPowder 19 %). Amphibolia ei ollut missään näytteen 2.7 analyysissä. Albiitin osuus oli samaa luokkaa molemmissa. Kaoliniitin osuus oli molemmissa suunnilleen sama (7 % vs. 9 %), illiitin osuus taas XPowderilla 27 %, kun Rigaku/PDXL2:lla 11 %. Kloriittia löytyi vain Rigakun kuvaajasta, merkittävät 17 %. Aiemminkin on tullut esille kloriitin puuttuminen XPowderin ehdotuksista. Pieninä pitoisuuksina esiintyvistä mineraaleista

zirkoni tuli esiin X Powderilla, PDXL2:lla ei. Monatsiittia tuli molemmilla. X Powderilla tuli myös oliviinia, joka ei tullut PDXL2:lla.

Taulukko 10. Kannettavan XRD:n ja Rigaku laboratorio-XRD:n sekä kahden eri ohjelman välistä vertailua. Mäkäran näyte.

RM_JOV\$-2017-2.7_Knel1_hie XRD	pXRD/XPowder	pXRD/PDXL2	Rigaku/PDXL2
Hematiitti	2	59	8
Magnetiitti ym.	0	3	0
Pyriitti	0	3	0
Albiitti ym.	12	6	9
Kvartsi	12	23	40
Muskoviitti	19	0	4
Olivini	5	0	0
Kaoliniitti	7	6	9
Illiitti	27	0	11
Kloriitti	0	0	17
Zirkoni	5	0	0
Monatsiitti	2	0	1
Titaniitti	3		
Ilmeniitti	1		
Barytokalsiitti	1		
Molybdiitti	1		

4.3. Eri XRD-tulkintaohjelmien välinen vertailu

Vuolijoen näytteen RM_POS-2018-1.1 Knelsonin ensimmäisestä ajosta on analysoitu kolme eri raekokoa pXRD:llä (Taulukko 11). Kuvaajat on tulkittu sekä X Powderilla että PDXL2-ohjelmalla. Viimeisessä sarakkeessa on myös koko näytteestä tehdyn Rigaku-ajon analyysi PDXL2:lla tulkittuna.

Taulukossa 11 kaikki muut sarakkeet on saatu pXRD:llä tehdyistä ajoista, paitsi viimeinen, joka on saatu MNT:n Rigaku XRD:llä. Siinä on käytetty anodimateriaalina kuparia, kun taas kannettavassa XRD:ssä anodimateriaalina on koboltti. Tämä voi vaikuttaa löytyneisiin mineraaleihin. Kuparianodia ei suositella rautapitoisten näytteiden mittauksissa, koska siitä aiheutuu kuvaajaan taustahälyä. Taulukossa eri raekoot on merkitty eri väreillä.

Taulukossa 11 Rigakulla saadun kuvaajan kvartsin osuus on keskimääräinen luku eri raekokojen (ja eri ohjelmien) osuuksista. Magnetiittia ei löytynyt yhtään, tosin sitä ei ollut vertailutuloksissakaan paljon. Plagioklaasia (albiitti) on selkeästi vähemmän kuin muissa tuloksissa, mutta kuitenkin 1 %. Kalimaasälvän osuus on keskimääräinen. Amfibolin osuus on suuri (40 %), mutta eri raekokojen analyysissä se on ollut PDXL2-ohjelmalla aina reilusti suurempi kuin XPowderilla, joten tämä noudattaa linjaa. Titaniitin määrä noudattaa keskimääräistä linjaa. Ilmeniitin kohdalla osuus on huomattavasti suurempi kuin pXRD:n kuvaajassa minkään raekoon kohdalla kummallakaan ohjelmalla. Allaniittia on 1 %, joka on keskimääräinen tulos kaikista vertailutuloksista. Zirkonia ei yllättäen löytynyt yhtään, sen sijaan baddeleyiitin osuus on PDXL2:n mukaan jopa 5 %. Pyrokloorin osuus on keskimääräinen 2 %, linjassa muiden kanssa. Monatsiittia ei löytynyt yhtään, vaikka kahdessa muussa analyysissä sitä oli PDXL2:n mukaan runsaasti. Tässä vertailussa pitää ottaa huomioon, että laboratorio-XRD:n näyteaines on ollut eri materiaalia kuin muissa analyysissä, eli mukana on kaikkia raekokoja. Rigakun sarakkeessa ilmeniitin suuri osuus ja plagioklaasin pieni osuus poikkeavat muista tuloksista selvästi.

Taulukko 11. Kannettavan XRD:n ja Rigaku laboratorio XRD:n sekä kahden eri ohjelman välistä vertailua Vuolijoen näytteen tuloksista. Näytteestä on analysoitu kolme raekokoa.

RM_POS_2018_1_1_Knel1	< 0,063 mm XPowd	< 0,063 mm PDXL2	0,063-0,150 mm XPowd	0,063-0,150 mm PDXL2	0,150-2mm XPowd	0,150-2mm PDXL2	Rigaku /PDXL2
Kvartsi	11	27	11	15	4	6	9
Fe-oksidi (Magnetiitti ym.2	0,2	2	16	0	0	0	0
Pyriitti	0	0	2	0	0	0	0
Plagioklaasi	41	20	21	4	60	30	1
Kalimaasälpä	0	0	11	6	0	16	7
Amfiboli	27	43	5	11	9	30	40
Titaniitti	3	0	4	0	6	0,8	4
Ilmeniitti	1	0	0	10	2	0	28
Biotiitti	0	0	14	0	11	0	1
Rutiili/Ti-ox	0	0	0	0	0	0	0
Allaniitti	3	0,2	4	0	3	0	1
Zirkoni	4	0	2	4	0	0	0
Baddeleyiitti	0	0	0	0	2	0	5
Columbiitti	1	1	0	0	0,5	0	0
Pyrokseeni	3	1	15	0	4	3	0
Pyrokloori	1	4	3	3	0	0,3	2
Monatsiitti	0	0	0	14	0	13	0
Zirkonoliitti	1	0	2	0	0	0	0
Perovskiitti	0	0	3	0	0	0	0
Ceriitti	0	0	2	0	0	0	0
Molybdiitti	1	0	0	0	0	0	0
Zeoliitti	0	7	0	0	0	0	0
Sodaliitti	0	0	0	18	0	0	0

Taulukossa 12 on vertailtu neljän Mäkäran näytteen tuloksia XPowder- ja PDXL2-analyysiohjelmilla. Huomattavimmat, toistuvat erot ovat maasälpäen osuuksissa. Myös

muiden mineraalien, esimerkiksi ilmeniitin, kohdalla on huomattavia eroja. Ainoastaan kvartsin osuudet ovat tasaisia muissa mineraaleissa havaittaviin eroihin verrattuna.

Taulukko 12. Samoista kuvaajista kahdella eri ohjelmalla saadut tulokset Mäkäran näytteistä.

RM_JOV-2017	1_1_Knel1_hie		2.3 Knel1 hie		4_1 Knel1 hie		7.1 Knel1 hie	
Mineraali	pXRD/XPo	pXRD/PDX	pXRD/XPo	pXRD/PDX	pXRD/XPo	pXRD/PDX	pXRD/XPo	pXRD/PDX
Hematiitti	6	6	33	60	1	0	0	0
Albiitti	15	9	0	0	28	0	46	1
Kvartsi	21	15	29	11	12	13	15	27
Muskoviitti	0	0	0	0	17	5	0	0
Amfiboli	0	0	0	0	12	11	0	14
K-maasälpä	18	25	0	2	0	45	0	4
Pyrokseeni	0	0	0	0	0	0	0	5
Titaniitti	0	0	0	0	7	11	19	0
Ilmeniitti	7	0	37	0	2	7	0	4
Diopsidi	0	0	0	0	2	0	0	0
Kordieriitti	0	0	0	0	11	0	0	0
Götiitti	3	17	0	24	0	0	0	0
Kaoliniitti	12	0	0	0	0	0	0	0
Vermikuliitti	5	9	0	0	0	0	1	9
Illiiitti	0	3	0	0	0	1,3	0	0
Kloriitti	0	15	0	0	0	0	0	0
Biotiitti	0	0	0	1	0	0	0	0
Almandiini	0	0	0	0,5	0	0	0	0
Zirkoni	8	1	0	0	1	4	6	16
Xenotiimi	2	0	1	2	0,3	1,5	1,4	0
Monatsiitti	1	0,3	0	0,2	1,4	1,3	0,4	19
Kolumbiitti	2	0	0	0	0,3	0	1	0
Fergusoniitti	0	0	0	0	1	0	0	0
Ceriitti	0	0	0	0	1	0	0	0
Allaniitti	0	0	0	0	2	0	7	0
Zirkonoliitti	0	0	0	0	1,5	0	0	0
Ancyliitti	0	0	0	0	0	0	1,5	0

Taulukossa 13 on esitetty tulokset XRD-analyyseistä kahdelle eri raekoolle kahdella XRD-analyysiohjelmalla sekä referenssinä FE-SEM-analyysin tulokset näytteelle, jossa on mukana molemmat raekoot. pXRD:llä tuotetun kuvaajan analyyseissä Vuolijoen näytteestä RM_POS-2018-1.1_Knel1 mitattiin kolme raekokoa, eli alle 150 µm:n osuudesta erotettiin vielä alle 0,063 mm:n osuus. FE-SEM-analyysissä taas oli vain alle 150 µm:n aines, joten eri menetelmien tuloksia ei voi suoraan verrata keskenään. Löytyneet mineraalit ovat kuitenkin XRD-tuloksissa tärkeämpiä kuin osuudet.

Aluksi toistuu sama havainto kuin aiemminkin: Fe-oksidiin määrä XPowderilla on vain 2 %, mutta FE-SEM:illä 43 %. Kvartsin määrät ovat samaa luokkaa molemmilla, mutta PDXL2 antaa suurempia osuuksia. XPowder oli löytävinään rikkikiisua, FE-SEM:illä tuli magneettikiisua. Maasälpien osuudet menivät taas yläkanttiin XPowderilla, PDXL2 puolestaan oli lähempänä FE-SEM-analyysin lukemaa.

Amfibolin määrä oli FE-SEM-tuloksissa lähes sama kuin XPowderin 0,063–0,150 mm:n osuudessa. PDXL2:n analyysissä osuus oli kaksinkertainen. Hienoimmassa raakoossa osuudet olivat huomattavat molemmilla ohjelmilla. Raskain osuus on FE-SEM-mittauksessa saattanut jäädä napin pohjalle. Titaniittia ei FE-SEM löytänyt ollenkaan, mutta XPowder löysi (PDXL2 ei). Ilmeniitin määrä oli samaa luokkaa PDXL2:n 0,063–0,150 mm:n osuudessa ja FE-SEM-tuloksissa, mutta XPowderilla osuus oli 0 ja hienoimmassa raakoossa 1 %. Biotiittia oli jopa 14 % XPowderin 0,063–0,150 mm:n osuudessa, PDXL2:lla ei yhtään ja FE-SEMillä 0,5 %. Rutiilia ei ollut muissa kuin FE-SEM-analyysissä. Allaniittia oli XPowderin mukaan kummassakin hienoimmassa raakoossa 3 ja 4 %, PDXL2 antoi osuudeksi 0,2 hienoimmassa osuudessa ja 0 sitä seuraavassa.

Zirkonin määrä on sekä FE-SEM-analyysissä että XPowderilla 0,063–0,150 mm:n raakoossa 2 %. Hienoimmassa raakoossa sitä oli XPowderin mukaan 4 %, PDXL2:n mukaan ei yhtään (mutta karkeammassa 4). Pyrokseenin määrä vaihteli analyysittäin. FE-SEMin mukaan sitä oli 5 %, XPowderilla hienoimmassa osuudessa 3 % ja 0,063–0,150 mm:ssä 15 %. PDXL2:lla vain 1 % hienoimmassa. Pyroklooria FE-SEM-analyysissä ei ollut yhtään, mutta kaikissa muissa sitä oli 1–4 %. Monatsiitin määrä oli suuri PDXL2-analyysissä, XPowderilla sitä ei tullut ollenkaan ja FE-SEMillä 0,1 %. XPowderilla löytyi zirkonoliittia, perovskiittia, ceriittia ja molybdiittia, mutta muilla ei. Vain PDXL2:lla löytyi zeoliittia ja sodaliittia. FE-SEM-analyysissä oli apatiittia, almandiinia, oliviinia ja magneettikiisua, joita ei muissa analyysissä tullut esiin.

Taulukko 13. Vuolijoen näytteen 1.1 XRD-analyysien vertailua. Kahdella eri ohjelmalla tuotetut XRD-analyysit on tehty kahden eri raekoon näytteille. FE-SEM-sarakkeen tulokset ovat näytteestä, jossa molemmat raekoot ovat olleet samassa näytteessä.

RM_POS_2018_1_1_Knel1	< 0,063 mm XPowd	< 0,063 mm PDXL2	0,063-0,150 mm XPowc	0,063-0,150 mm PDXL2	< 0,150 mm FE-SEM
Kvartsi	11	27	11	15	10
Fe-oksidi (Magneetiitti ym.)	2	0,2	2	16	43
Pyriitti	0	0	2	0	0
Plagioklaasi	41	20	21	4	11
Kalimaasälpä	0	0	11	6	4
Amfiboli	27	43	5	11	6
Titaniitti	3	0	4	0	0
Ilmeniitti	1	0	0	10	8
Biotiitti	0	0	14	0	0,5
Rutiili/Ti-ox	0	0	0	0	4
Allaniitti	3	0,2	4	0	0
Zirkoni	4	0	2	4	2
Baddeleyiitti	0	0	0	0	0
Columbiitti	1	1	0	0	0
Pyrokseeni	3	1	15	0	5
Pyrokloori	1	4	3	3	0
Monatsiitti	0	0	0	14	0,1
Zirkonoliitti	1	0	2	0	0
Perovskiitti	0	0	3	0	0
Ceriitti	0	0	2	0	0
Molybdiitti	1	0	0	0	0
Zeoliitti	0	7	0	0	0
Sodaliitti	0	0	0	18	0
Apatiitti					2
Almandiini					1
Oliiviini					0,5
Pyrrhotiitti					0,1

4.4. FE-SEM vs. pXRD

Taulukossa 14 on kuuden Vuolijoen näytteen analyysitulokset, joissa FE-SEM- ja pXRD-analyysit on tehty samalle raekoolle. Näissä vertailuissa voidaan havaita aikaisemmissakin taulukoissa (mm. Taulukot 5 ja 6) esiin tulleita linjoja. Taulukossa on näytteiden 8.10 < 150 µm ja 7.1 kohdalla myös sarake Oma FE-SEM, jossa on tulokset Oulun MNT:n FE-SEM:illä ajetusta, itse INCA Features -ohjelmalla luokitellusta analyysistä. Ajo tehtiin samoille näytenapeille kuin Espoossa. Omassa analyysissä minimiraekoko oli 1 µm, kun Espoon FE-SEM-analyyseissä se oli 7,5 µm.

Fe-oksidiin osuus on aina liian pieni XPowderilla. Maasälpäin osuus taas on liian iso molemmissa XRD-analyyseissä. Amfibolin osuus on liian iso XPowderilla, kohtuullisempi PDXL2:lla. Titaniittia löytyy vain XPowderilla ja omassa FE-SEM-

analyysissä, rutiilia enimmäkseen vain FE-SEM:illä. Allaniitin osuudet ovat huomattavia XPowderilla. Zirkonin osuudet ovat suurimmat FE-SEM:illä. Viidessä kuudesta näytteestä zirkoni on kuitenkin mukana laskelmissa myös XPowderilla, vaikka osuudet ovat huomattavasti pienempiä kuin FE-SEM:illä saadut osuudet. Kolumbiittia on vain XPowderilla. Pyrokseenin osuudet ovat liian isot XRD-analyyseissä. Pyroklooria ei ole lainkaan Espoon FE-SEM-tuloksissa, vaikka sitä varmasti on näytteissä. Monatsiitti jää vain yhdessä kuudesta näytteestä tunnistamatta molemmilla XRD-ohjelmilla, kun FE-SEM:illä saatu osuus on noin 1 %. Kloriittia löytyy vain FE-SEM:illä, tosin sen osuudet ovat hyvin pieniä.

Taulukko 14. Vuolijoen näytteiden pXRD- ja FE-SEM-tulosten vertailua.

RM_POS-2018	3.10 < 150 µm			4.10 < 150 µm			8.10 < 150 µm		
Mineraali	pXRD/XPowd	pXRD/PDXI	Espoo FI	pXRD/XPowd	pXRD/PDXI	Espoo FI	pXRD/XPowd	pXRD/PDXI	Oma FE-SEM Espoo FE-SEM
Kvartsi	0	0	0,2	0	0	0,1	3	0	0,2
Fe-oksidi (Magneetiitti)	33	53	86,8	50	61	86,9	37	96	47
Plagioklaasi	0	17	0	0	0	0	5	0	0,3
Kalimaasälpä	0	19	0	0	0	0	8	0	0,2
Amfiboli	29	1,4	1	26	0	1	6	0	1,3
Titaniitti	0	0	0	7	0	0	5	0	0,6
Ilmeniitti	8	5	3,6	5	8	2,5	11	0	24
Biotiitti	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0
Rutiili/Ti-ox	0	0	1	0	0	0,9	2	0	0,3
Allaniitti	19	0	0	3	1,5	0	0	4	0
Zirkoni	0	0	3,4	1	9	4,1	1	0	19
Columbiitti	2	0	0	0	0	0	1	0	0
Pyrokseeni	0	0	0,1	0	0	0	4	0	0,3
Pyrokloori	1	0	0	3	0,7	0	0	0,1	0,1
Monatsiitti	0	0	0,9	1	2	1,5	0,5	0	1,3
Kloriitti	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Almandiini/Grossulaa	0	0	0,5	0	0	0,7	1,5	0	1
Aeschyniitti	0	0	0	2	0	0	0	0	0
Pyriitti	6	0	0				4	0	0

RM_POS-2018	3.10 > 150 µm			8.10 > 150 µm			7,1		
Mineraali	pXRD/XPowd	pXRD/PDXI	Espoo FI	pXRD/XPowd	pXRD/PDXI	Espoo FI	pXRD/XPowd	pXRD/PDXI	Oma FE-SEM Espoo FE-SEM
Kvartsi	2	0	0,9	2	0	6,2	6	18	7,4
Fe-oksidi (Magneetiitti)	26	37	79,8	16	25	32,1	24	47	37,2
Plagioklaasi	7	0	0,5	7	0	5,5	11	0	0,7
Kalimaasälpä	0	0	0,3	0	0	2	0	17	0,6
Amfiboli	0	0	1,4	31	12	7	2	9	6,4
Titaniitti	0	0	0	2	0	0	3	0	0,5
Ilmeniitti	3	21	6,1	1	15	2,7	5	0	32,5
Biotiitti	0	0	0,3	1	2	3,3	0	0	0
Rutiili/Ti-ox	0	0	1,6	0	0	1,9	0	0	0,3
Allaniitti	13	0	0	11	0	0	2	0	0
Zirkoni	1	0,6	1,5	1	33	15,3	2	6	3,3
Columbiitti	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Pyrokseeni	26	0	0,4	10	0	3,7	16	0	0,3
Pyrokloori	1	0	0	3	6	0	0	0,3	0,1
Monatsiitti	1	36	0,9	1	0	1	0,5	3	0,9
Kloriitti	0	0	0,5	0	0	0,9	0	0	2
Almandiini/Grossulaa	0	0	1,8	0	0	2,4	2	0	2,2
Aeschyniitti	0	0	0	0,5	0	0	0,4	0	0
Pyriitti				4	0	0	4	0	0

Taulukossa 15 on vertailtu Soklin näytteestä Lapin AMK:ssa tehdyn FE-SEM-analyysin ja saman aineksen pXRD-kuvaajasta X Powderilla tehdyn analyysin tuloksia. Kyseessä on mikrovaskaamaton, Knelsonin toisen ajon alle 150 µm:n osuus.

Rautaoksidien määrä on jälleen liian pieni pXRD-analyysissä, kun taas plagioklaasin osuus on liian suuri. Pyrokseenia tai kloriittia ei ole lainkaan pXRD-analyysissä, vaikka niitä on huomattavan paljon FE-SEM-tuloksissa. Kolumbiittia ja turmaliinia on vain pXRD-analyysissä. Monatsiittia ja pyroklooria on löytynyt molemmissa analyyseissä.

Taulukko 15. Soklin näytteen pXRD-analyysitulosten ja Kemin FE-SEM-tulosten vertailua.

13.1. Knel2 <150 µm	pXRD	Kemi FE-SEM
Fe-oksidit	5	24
Plagioklaasi	32	14
Kvartsi	13	9
Muskoviitti	0	0,2
Amfiboli	7	12
Kalimaasälpä	0	4
Pyrokseeni	0	4
Ilmeniitti	3	5
Goethiitti	4	0
Apatiitti	11	14
Oliviini	0	0,6
Biotiitti	0	0,5
Vermikuliitti	0	0,3
Illiitti	11	0
AlSiO	0	0,5
Kloriitti	0	5
Zirkoni	4	0,5
Monatsiitti	1	0,5
Kolumbiitti	1	0
Baddeleyiitti	0	0,3
Pyrokloori	1	0,1
Turmaliini	6	0

Taulukossa 16 on vertailtu Vuolijoen näytteen kummastakin Knelson-ajosta Kemissä, Lapin AMK:ssa tehdyn FE-SEM-analyysin ja pXRD-kuvaajasta X Powderilla tehdyn analyysin tuloksia. Näytteitä ei ole mikrovaskattu. Tuloksissa toistuu maasälpäen korostuminen pXRD-analyysissä ja toisaalta biotiitin ja kloriitin esiintyminen vain FE-SEM-tuloksissa. Zirkonia, titaniittia ja pyroklooria on löytynyt kummankin ajon molemmissa analyyseissä. Kemissä tehtiin erikseen raskasmineraalianalyysi, jossa

näytteistä löytyi myös esimerkiksi allaniittia ja cerianiittia, vaikka modaalimineralogiasta tuotetussa analyysissä niiden osuudet ovat 0 % (Karinen 2018).

Taulukko 16. Vuolijoen näytteiden pXRD-analyysitulosten ja Lapin AMK:n FE-SEM-tulosten vertailua alle 150 µm:n fraktiossa.

RM_POS\$-2018-7.1	pXRD	Kemi FE-SEM	pXRD	Kemi FE-SEM	RM-analyysi Kemi	
Rikastus	Knel1	rae%	Knel2	rae %	7.1Knel1	
Raekoko	< 150 µm		< 150 µm		Mineraali	Havainnot
Mikrovaskaus	ei	ei	ei	ei	Allaniitti	0
Kvartsi	28	30	19	32	Cerianiitti	2
Fe-oksidi	6	5	2	2	Monatsiitti	36
Plagioklaasi	41	25	28	32	Pyrokloori	0
Kalimaasälpä	0	8	32	8	Uraniniitti	1
Amfiboli	8	6	0	7	Xenotiimi	1
Titaniitti	4	0,3	2	0,2	Zirkoni	294
Rutiili	2	0,1	0	0,1	Rakeita yllä	22044
Ilmeniitti	3	5	0	2		
Biotiitti	0	3	0	3	7.1Knel2	
Zirkoni	1	0,9	4	0,4	Mineraali	Havainnot
Kolumbiitti	1	0	1	0	Allaniitti	1
Pyrokseeni	0	3	4	3	Cerianiitti	1
Monatsiitti	0,5	0,1	0	0,1	Monatsiitti	19
Pyrokloori	2	0,4	0,4	0,1	Pyrokloori	2
Turmalini	6	0,1	0	0,1	Uraniniitti	0
Al-silikaatti	0	0,3	0	0,1	Xenotiimi	0
Oliviini	0	0,3	0	0,1	Zirkoni	190
Apatiitti	0	0,1	0	0,1	Rakeita yllä	33470
Almandiini	0	0,1	0	0,2		
Kloriitti	0	3	0	3		

5. ANALYYSITULOSTEN TULKINTA

5.1. pXRD:n ja laboratorio-XRD:n erot

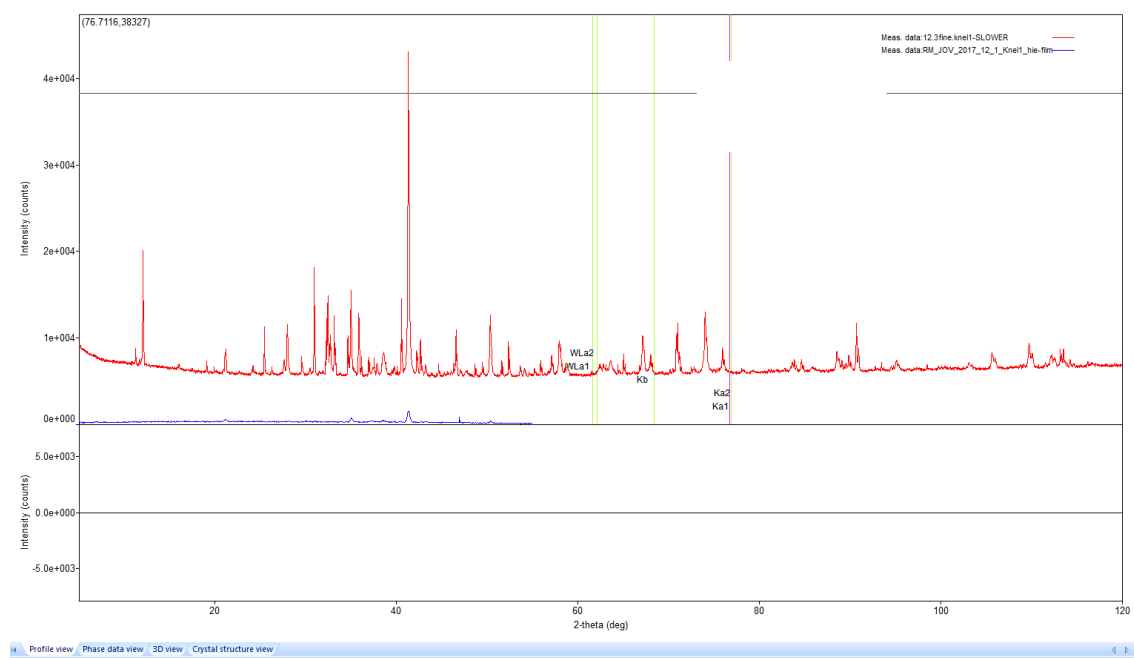
Laboratorio-XRD:hen verrattuna pXRD:n tuottamat kuvaajat ovat huonompia muun muassa suuremman kulmaresoluution ja mittausnopeuden takia. Kohinataso on tällöin korkea, ja pieniä piikkejä on vaikea erottaa taustasta. Tätä voisi osittain kompensoida

mittausajan radikaali pidentäminen, mikä tarkoittaisi vähintään tunnin mittausaikoja näytettä kohti.

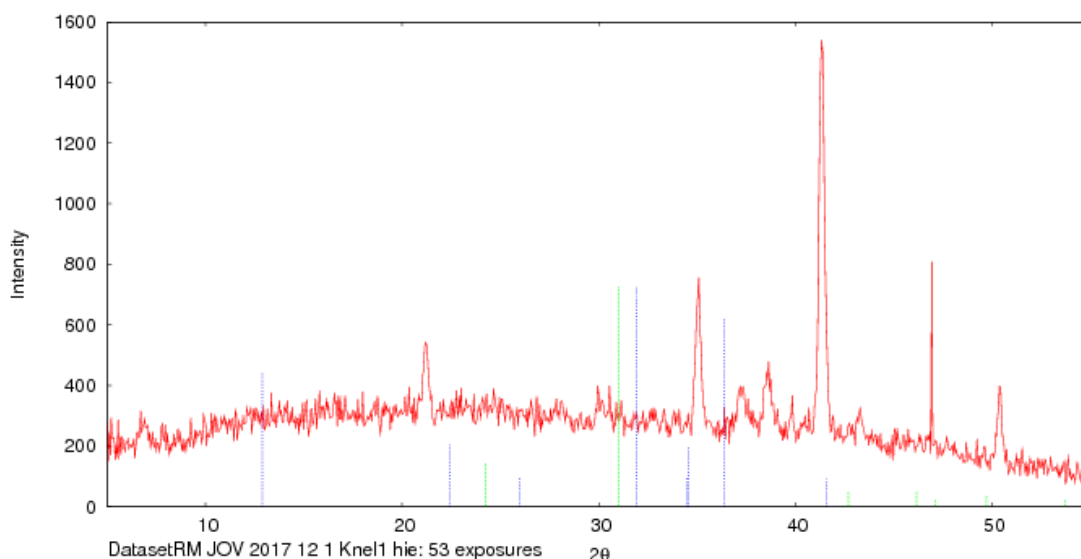
Kannettavassa XRD-analysaattorissa mitattava kulma-alue on $5\text{--}55^\circ$, mikä on huomattavasti suppeampi laboratorio-XRD:hen verrattuna, jossa kulma-alue on $2\text{--}120^\circ$. Suppea kulma-alue on ongelmallinen niiden faasien tunnistamisessa, joissa suurin osa piikeistä sijoittuu alueen ulkopuolelle. Jos näitä faaseja on näytteessä, kvantitatiivinen analyysi ei onnistu.

Lisäksi savimineraalityyppisissä faaseissa piikit ovat leveitä, mikä johtuu pienestä kidekoosta. Sama koskee myös rautaoksideja. Taulukoissa 5–11 nähdään, että juuri hematitiin, magnetiitin, muskoviitin, illiitin ja kloriitin osuuksissa on huomattavia eroja. Piikkileveys korreloi hkl-kombinaation kanssa d-arvon sijaan, mitä kutsutaan anisotrooppiseksi piikkien levenemiseksi (Pasi Heikkilä, henkilökohtainen tiedonanto 24.9.2018).

Kuvassa 17 on PDXL2-ohjelmassa samaan ikkunaan avatut kuvaajat, joista punainen on Rigaku XRD:llä tuotettu ja sininen pXRD:llä tuotettu kuvaaja. Kuvaajien laatuero havainnollistuvat tässä kuvassa. Kuvassa 18 puolestaan on sama pXRD:n kuvaaja Olympus Terra -laitteen omassa käyttöliittymässä.



Kuva 17. Rigaku XRD-kuvaaja punaisella ja Olympus Terra pXRD-kuvaaja sinisellä.



Kuva 18. Olympus Terra pXRD-laitteen käyttöliittymän kuva samasta kuvaajasta, joka on sinisellä kuvassa 17.

Taulukon 11 Rigaku-ajon analyysissä PDXL2:n ensimmäisellä haulla tuli monta ehdokasta, joita aiemmissa tutkimuksissa on löydetty Vuolijoen tutkimusalueelta: ilmeniitti, kvartsi, hastingsiitti, albiitti, jopa zirkoni, flogopiitti ja pyrokloori. Muita ehdotettuja mineraaleja olivat titaniitti, potassium-arfvedsoniitti (osuus 0), mikrokliini, turmaliini, baddeleyiitti, egiriini (osuus lähes 0) ja ferriallaniitti. Listassa saattaa olla jo liikaa mineraaleja luotettavan analyysin saamiseksi. Piikkien täsmävyyttä ilmaiseva rwp-luku oli korkeahko, 8,36 % (mitä pienempi, sen parempi) ja residuaalikuvaajakin viittasi siihen, että löydetyt piikit eivät vastanneet näytteen kuvaajaa parhaalla mahdollisella tavalla. Hastingsiittia (amfiboli) oli 40 %, ilmeniittiä 28 %, kvartsia 9 %, mikrokliiniä 6,5 ja, albiittia vain 1,4 %. Pyroklooria oli 2,3 % ja baddeleyiittiä 4,8 %. pXRD:n ja XPowderin tuloksiin verrattuna tulokset ovat samansuuntaisia. Rigaku XRD:llä ajetussa näytteessä olivat mukana kaikki raekoot.

Eroja pohtiessa tulee ottaa huomioon laboratorio-XRD:n laajempi kulma-alue sekä parempi resoluutio. Näyte on myös jauhettu analyysiä varten ja siitä on tehty preparaatti, joten heijasteita syntyy eri tavalla. pXRD:n värähtelevästä näytekotelosta huolimatta epätasaisesta raekokojakaumasta voi tulla myös epätasaisia heijasteita, esimerkiksi yksittäinen suurempi partikkeli voi aiheuttaa intensiteetiltään poikkeuksellisen heijasteen, jolloin jakauma vääristyy.

Värähtelevässä näytekotelossa rakeet voivat myös käyttäytyä eri tavoin; esimerkiksi kvartsi pyörii kotelossa ihanteellisesti ja siitä saadut kuvaajat ovatkin yleensä selkeitä.

Kvartsin piikit myös tulevat taustasta esiin jo lyhyellä mittausajalla. Tämä johtuu siitä, että kvartsi on aina kiteistä, minkä takia se soveltuu XRD-mittauksen materiaaliksi ihanteellisesti (Speakman). Kvartsin osuudet vastaavatkin kaikissa vertailuissa melko tasaisesti toisiaan. Raskaammat mineraalit puolestaan saattavat painovoimaeron takia jäädä värähtelevän näytetekotelon ikkunan reunoille. Magneettisuus taas vaikuttaa siten, että rakeet tarttuvat kiinni sekä toisiinsa että näytetekotelon muoviseen ikkunaan. Pienet ja laattamaiset partikkelit puolestaan saattavat pakkautua tiiviisti kotelon reunoille, jolloin ne eivät pyöri ollenkaan mittausikkunassa.

ALS laboratorion XRD-tulosten saatekirjeessä todettiin, että jauhe-XRD ei ole kemiallinen analyysi, vaan ns. bulkkianalyysi, joka sopii suurten näytemäärien suurpiirteiseen faasitunnistukseen. Arviot faasien osuuksista näytteissä voivat mennä pieleen, jos tietokanta on antanut diffraktiopiikkien täsmävyiden perusteella jollekin faasille väärän kemiallisen koostumuksen. Analyysissä on käytetty sopivinta tietuetta, mutta sen antaman koostumuksen lisäksi näytteessä voi olla myös saman mineraaliryhmän muita jäseniä.

5.2. Eri XRD-analysointiohjelmien erot

Selkeitä eroja XPowderin ja PDXL2:n välillä ovat ohjelmien käyttämä tietokanta sekä automaattisen haun toiminta. PDXL2-ohjelman haku toimii siten, että ensimmäisen hakukierroksen jälkeen jo tunnistetut piikit eivät enää ole mukana haussa. Ohjelma myös näyttää taulukkomuotoisen listauksen kaikista hakuun merkityistä piikeistä ja niihin täsmänneistä, käyttäjän valitsemista mineraaleista. Taulukosta näkee suoraan niiden piikkien d-arvot, joita ei vielä ole tunnistettu. Tämä helpottaa pienempien mineraalifaasien hakua.

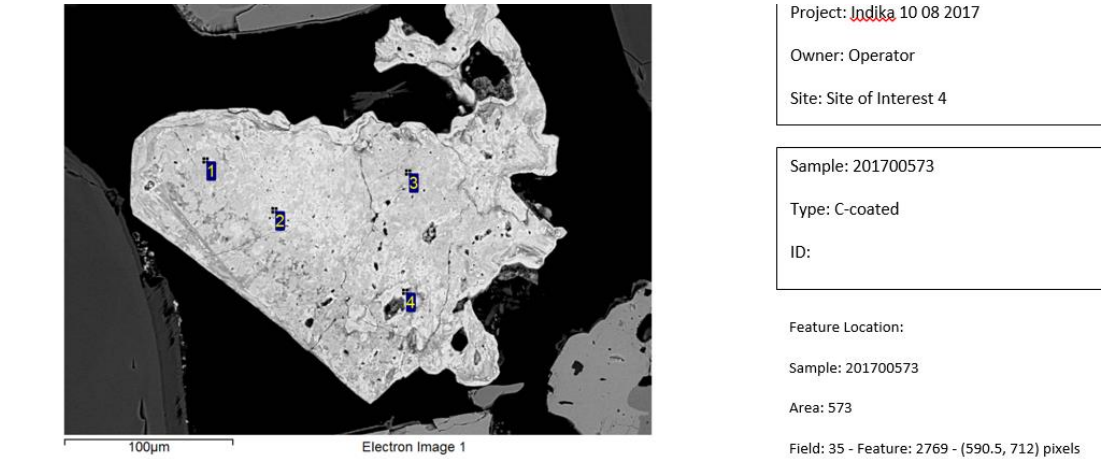
Ohjelmilla tehtyjen analyysien vertailuissa ei tule esiin muita selkeitä säännönmukaisuuksia, kuin XPowderin liialliset maasälpien osuudet ja PDXL2:n liialliset amfibolien osuudet. Esimerkiksi REE-mineraalien tunnistamisessa ei ole merkittäviä eroja. Ohjelmia käyttäessä huomaa, että ehdotettujen mineraalien listat ovat erilaisia. Kummallakin ohjelmalla on joitakin mineraaleja, jotka toistuvat ehdotuksissa, kuten PDXL2:lla zeoliitit ja XPowderilla topaasi ja muut alumiinisilikaatit.

Kvantitatiivisia osuuksia laskettaessa tärkeä on analyysiin valitun mineraalin RIR-luku (Reference Intensity Ratio), eli valitun mineraalin ja referenssinä käytetyn mineraalin (usein korundi) intensiteettien suhde. Eri tietueiden väliset erot tässä kertoimessa voivat olla huomattavat, jolloin osuudetkin saattavat vaihdella pelkästään sen mukaan, minkä tietueen on tietokannasta valinnut. FE-SEM-analyysillä saatuihin osuuksiin verrattaessa ei XRD-analyysiohjelmien kvantitatiivisilla analyysillä ole paljonkaan painoarvoa. Tulkintaohjelmasta ja tietokannasta riippumatta virhelähteitä on paljon.

5.3. FE-SEM-tulosten ja pXRD-tulosten vertailu

Ensimmäisissä Espoon GTK:ssa tehdyissä FE-SEM-analyyseissä (Taulukot 5 ja 6) tuli ilmi vertailussa huomioonotettavia asioita. Joissakin näytteissä FE-SEM-analyysien luokittelemattomien mineraalien osuus oli huomattava, jolloin oikeaa osuusjakamaa ei saanut. Sari Lukkarin mukaan 4000 featurea (analysoitua pistettä) on kuitenkin riittävä määrä (esimerkiksi 4000/6000 riittää) (Sari Lukkari, henkilökohtainen tiedonanto 10.8.2017). Luokittelemattomissa tapauksissa oli esimerkiksi muuttuneita mineraaleja ja sellaisia rakeita, joissa oli useaa mineraalia. Myös lohkeamat ja rajapinnat aiheuttivat ongelmia, jos analyysipiste oli osunut juuri sellaiseen kohtaan. Joissain tapauksissa mineraaleille määritellyjä alkuainerajoja piti venyttää, jotta saatiin analyysissä rakeet luokiteltua jonkin mineraalin alle. Yksi huomattava luokittelematon ryhmä oli Ba-mineraalit, joille ei löytynyt valmiista mineraalimäärittäyksistä luokkaa.

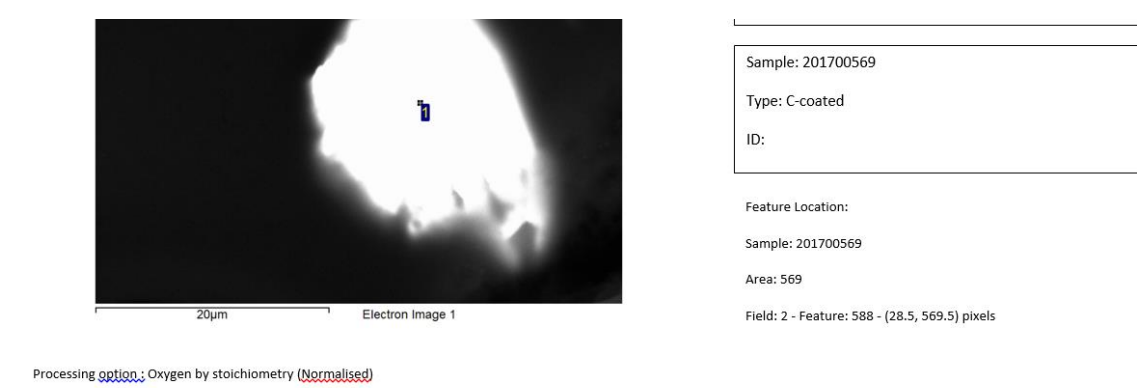
Soklin näytteissä 12.1 oli XRF-tulosten mukaan paljon strontiumia ja yttriumia, mutta ne ovat saattaneet mennä luokittelemattomiin mineraaleihin. Y:tä oli Espoon FE-SEM-luokituksessa vain ksenotiimissä, jota ei löytynyt FE-SEM-analyyseissä mistään näytteestä. Mineraaliluokat olivat siis puutteellisia REE-mineraalien osalta, vaikka esimerkiksi pyrokloori, monatsiitti ja ksenotiimi kyllä olivat luokkien joukossa. Nb-mineraalit luokiteltiin enimmäkseen pyroklooriin (Kuva 19) ja Ce-mineraalit monatsiittiin (Kuva 20). Zr-mineraaleja oli myös runsaasti, ja ne luokiteltiin joko zirkoniin tai baddeleyiittiin.



rocessing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Ca	Ti	Fe	<u>Sr</u>	<u>Nb</u>	Ba	Total
1	Yes	37.67	1.03	1.99	0.92	1.47	42.40	14.52	100.00
2	Yes	37.14	0.64	1.94	0.66	1.75	43.25	14.62	100.00
3	Yes	38.15	1.04	2.18	0.62	1.38	41.87	14.76	100.00
4	Yes	37.36	0.44	1.38	0.60	1.71	44.34	14.16	100.00

Kuva 19. Pyrokloori Espoon FE-SEM:in BSE-kuvassa. Taulukossa on rakeesta analysoitujen pisteiden alkuainejakaumat.



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Spectrum	In stats.	F	Si	P	Ca	La	Ce	<u>Nd</u>	<u>Th</u>	Total
1	Yes	0.00	2.20	29.48	0.54	13.13	32.88	13.20	8.57	100.00
Mean		0.00	2.20	29.48	0.54	13.13	32.88	13.20	8.57	100.00
Std. deviation		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Max.		0.00	2.20	29.48	0.54	13.13	32.88	13.20	8.57	
Min.		0.00	2.20	29.48	0.54	13.13	32.88	13.20	8.57	

Kuva 20. Monatsiitti Espoon FE-SEM:in BSE-kuvassa. Taulukossa on esitetty rakeen alkuainejakauma.

Vertailun perusteella hematiitin, magnetiitin ja ilmeniitin osuudet ovat pXRD:llä/XPowder-ohjelmalla aivan liian pieniä FE-SEM-analyyseihin verrattuna. Kvartsi, albiitti ja kalimaasälpä ovat lähempänä toisiaan. Yleisesti ottaen esiin tulevat mineraalit ovat erilaisia; esimerkiksi kloriittia tai kalsiittia ei tullut esiin Soklin näytteiden 12.1 ja 13.1 pXRD-analyysissä, vaikka niiden osuus oli merkittävä FE-SEM-analyysissä. Myöskään biotiittia ei näkynyt mainittujen näytteiden pXRD-analyysissä. Amfioleja vastaavasti on pXRD-analyysien tuloksissa ylimäärin.

Taulukossa 14 on Vuolijoen näytteiden 8.10 < 150 µm ja 7.1 kohdalla myös sarake Oma FE-SEM, jossa on tulokset Oulun MNT:n FE-SEM:illä mitatusta ja itse INCA Features -ohjelmalla luokitellusta analyysistä. Ajo tehtiin samoille napeille kuin Espoossa. Omassa analyysissä minimiraekoko oli 1 µm, kun Espoon FE-SEM-analyysissä se oli 7,5 µm. Tämän takia oman FE-SEM-analyysin luokittelemattomien mineraalien osuus nousi hyvin suureksi rakeiden määrässä mitattuna. Pienimmät rakeet vääristävät analyysitulosta ja alkuaineluettelossa onkin paljon harvinaisia alkuaineita yksittäisinä mittauksina esiintyen. Omassa FE-SEM-analyysissä Fe-oksidiin määrä ei ollut läheskään yhtä suuri kuin Espoon analyysissä. Esimerkiksi näytteessä 7.1 se oli raemääräosuutena ilmoitettuna 37 %, kun Espoon analyysissä osuus oli 72 %.

Kun tuloksia verrataan XPowderilla saatuun analyysiin, esimerkiksi titaniitti tulee pienestä osuudestaan huolimatta pXRD:n kuvaajassa todella selvästi esiin. Ohjelma ehdottaa myös usein kolumbiittia, vaikkei sitä FE-SEM-analyysin perusteella olisikaan. Titaniitin lisäksi myös muut Ti-pitoiset mineraalit, kuten qandiliitti, geikieliitti ja ilmeniitti esiintyivät ensimmäisinä XPowderin ehdotuslistassa, ja myös niiden piikit olivat selviä. Omissa FE-SEM-tuloksissa ilmeniittiä oli lähes yhtä paljon kuin Fe-oksidiä. Ti-pitoinen qandiliitti, jonka osuus oli pXRD-analyysissä suurin, luokitellaan Fe-oksidiin. REE-mineraaleista ceriitti on XPowderin listalla, ja myös piikit täsmäävät, mutta FE-SEM-luokituksella sitä ei kuitenkaan näytteessä ole, vaikka samoja alkuaineita esiintyy. pXRD-kuvaajassa on lisäksi selvät rikkikiisun piikit.

7.1-näytteen XPowder-analyysissä esimerkiksi grossulaari, almandiini, egiriini ja pyrokloori tulevat automaattihaualla ehdokaslistalle, kuten myös turmaliini, uranofaani ja ceriitti, jotka eivät tulleet FE-SEM:illä esiin. Haku suoritettiin molempien näytteiden kohdalla siten, että ohjelma haki kuvaajasta merkittävät piikit automaattisesti, ja niiden perusteella listasi osuvimmat mineraaliehdotukset. Erikseen ei tällä kertaa haettu mitään

mineraalia. Kun kuvaajaa zoomaa ja tekee lisähaun, ohjelma ehdottaa heti eri granaattilajeja, ja jokaiselle löytyy piikki (grossulaari, almandiini, andradiitti), ja koska myös tarkoissa FE-SEM-tuloksissa on kaikkia näitä, vahvistuu ohjelman tekemä tulkinta oikeaksi.

Taulukoissa 17–19 on yhteenvedot mineraalien esiintymisestä pXRD- ja FE-SEM-analyysissä näytepaikoittain.

Taulukko 17. Mineraalien esiintyminen Mäkäran näytteiden pXRD-analyysien ja FE-SEM-analyysien vertailuissa.

Mäkäran näytteet, FE-SEM vs. pXRD	Mineraalit
FE-SEM ja pXRD	kvartsi, Fe-oksidi, plagioklaasi, kalimaasälpä, amfiboli (suhteet vaihtelevat paljon), epidootti, ilmeniitti, muskoviitti, monatsiitti, zirkoni, ksenotiimi, kolumbiitti
vain pXRD	titaniitti, allaniitti, rabdofaani, ancyliitti, bastnäsiitti
vain FE-SEM	biotitiitti, kalsiitti, rutiili, pyrokseeni, turmaliini

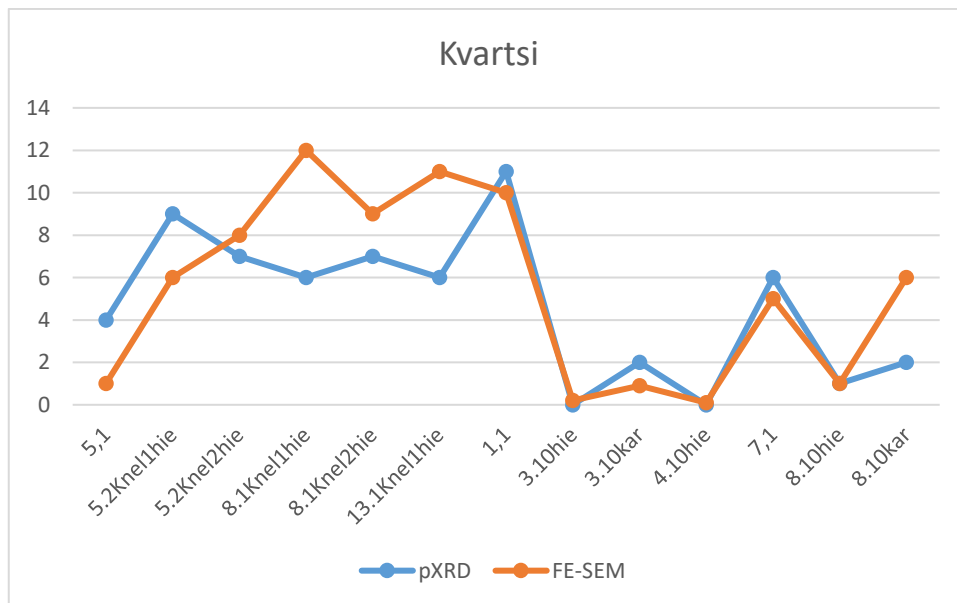
Taulukko 18. Mineraalien esiintyminen Soklin näytteiden pXRD- ja FE-SEM-analyysien vertailuissa.

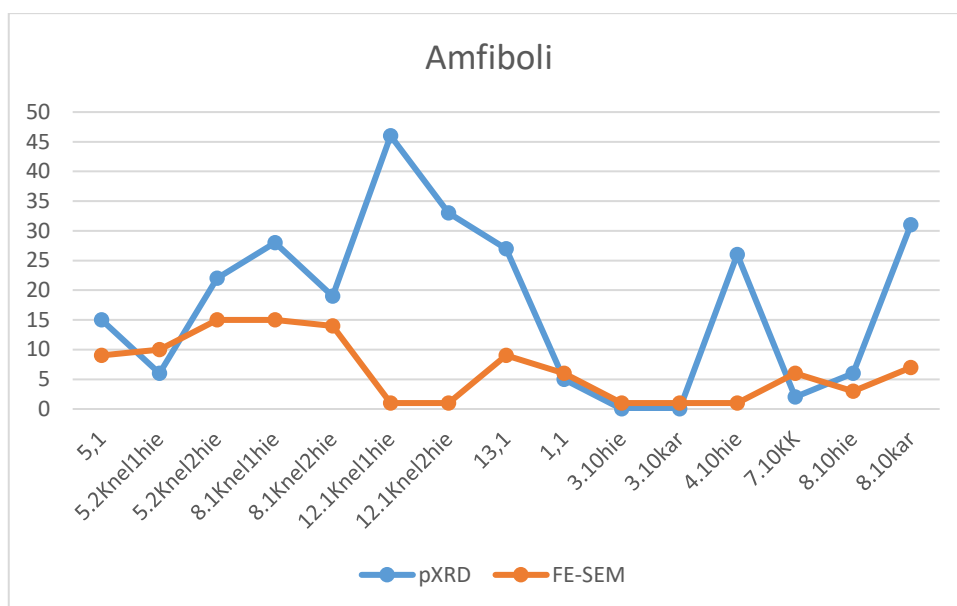
Soklin näytteet, FE-SEM vs. pXRD	Mineraalit
FE-SEM ja pXRD	kvartsi, Fe-oksidi, apatiitti, amfiboli (suhteet vaihtelevat paljon), ilmeniitti, almandiini, zirkoni, baddeleyiitti, pyrokloori, monatsiitti, ksenotiimi, kolumbiitti, ceriitti
vain pXRD	rabdofaani, ancyliitti, eukseniitti
vain FE-SEM	kloriitti, kalsiitti, epidootti, turmaliini

Taulukko 19. Mineraalien esiintyminen Vuolijoen näytteiden pXRD- ja FE-SEM-analyysien vertailuissa.

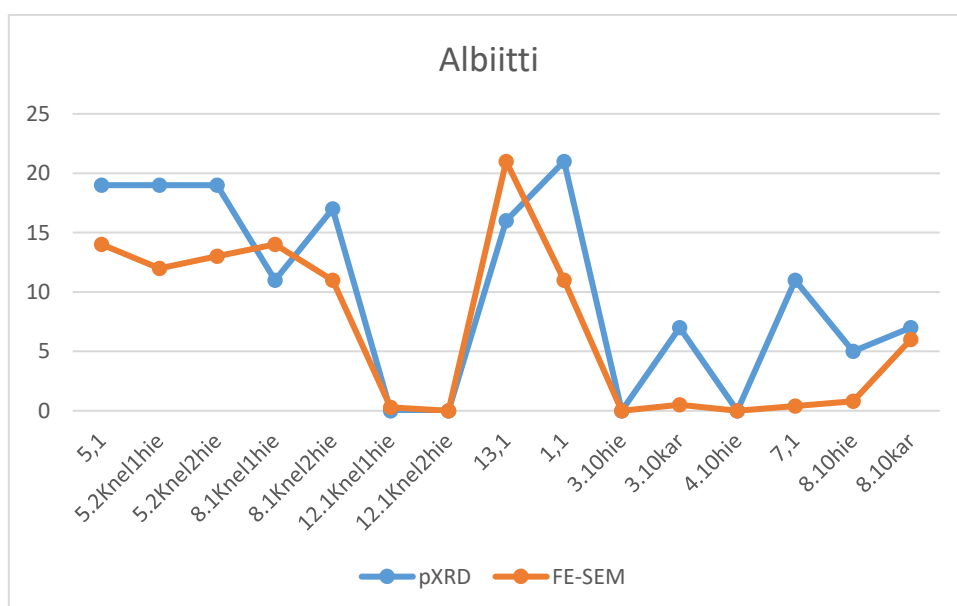
Vuolijoen näytteet, FE-SEM vs. pXRD	Mineraalit
FE-SEM ja pXRD	kvartsi, Fe-oksidi, plagioklaasi, amfiboli (suhteet vaihtelevat paljon), ilmeniitti, pyrokseeni (suhteet vaihtelevat paljon), titaniitti, zirkoni, monatsiitti, almandiini, allaniitti, kolumbiitti, ceriitti, pyrokloori, ksenotiimi
vain pXRD	aeschyniitti, fergusoniitti
vain FE-SEM	kloriitti

Yksittäisten mineraalien osuudet näytteittäin kummallakin menetelmällä on esitetty kuvissa 21–24. Kvartsin (Kuva 21) osuudet vastaavat melko hyvin toisiaan, mutta amfibolin (Kuva 22) osuuksissa on suuria eroja. Myös albiitin (Kuva 23) osuuksissa erot ovat merkittävät, mutta kuvaajat ovat kuitenkin samansuuntaiset. Zirkonin (Kuva 24) osuudet ovat myös samansuuntaisia lukuun ottamatta Vuolijoen näytteitä 8.10, joissa FE-SEM antaa todella isoja osuuksia, mutta pXRD:llä ja XPowder-ohjelmalla osuudet ovat vain yhden prosentin luokkaa. Kuvissa pystyakselin asteikko vaihtelee osuusvaihtelun mukaan, joten erot esimerkiksi kvartsin osuuksissa eivät ole kovin suuria, vaikka nopeasti katsottuna joissakin näytteissä voi siltä vaikuttaa.

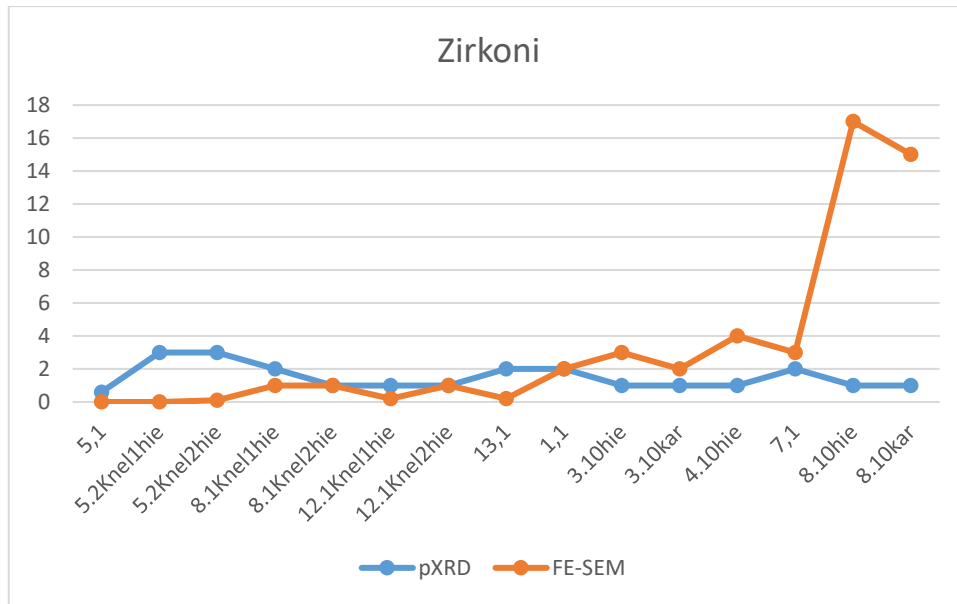
**Kuva 21.** pXRD:n ja FE-SEM-analyysin tulosten erot kvartsin osuuksissa näytteittäin.



Kuva 22. pXRD:n ja FE-SEM-analyysin tulosten erot amfibolin osuuksissa näytteittäin.



Kuva 23. pXRD:n ja FE-SEM-analyysin tulosten erot albiitin osuuksissa näytteittäin.

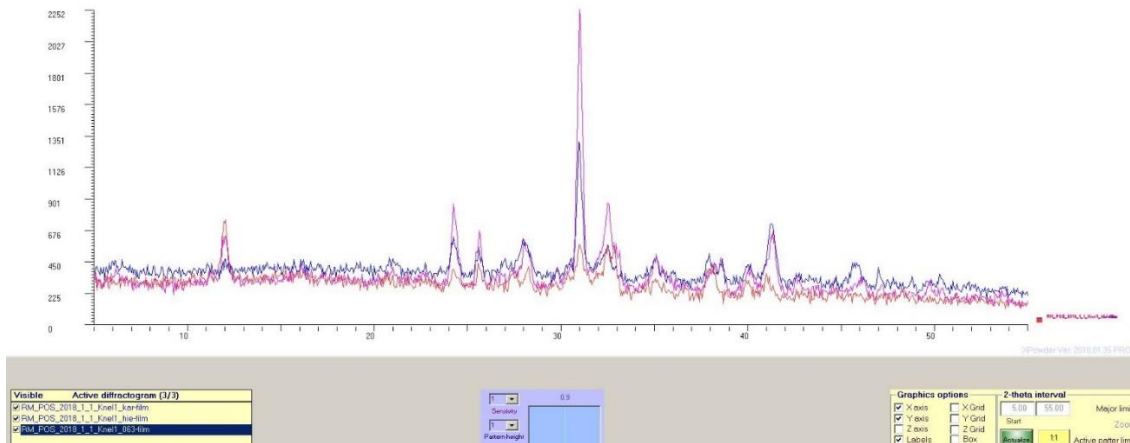


Kuva 24. pXRD:n ja FE-SEM-analyysin tulosten erot zirkonin osuuksissa näytteittäin.

5.4. Eri raekokojen vertailu ja REE-mineraalien esiintyminen eri raekokoluokissa

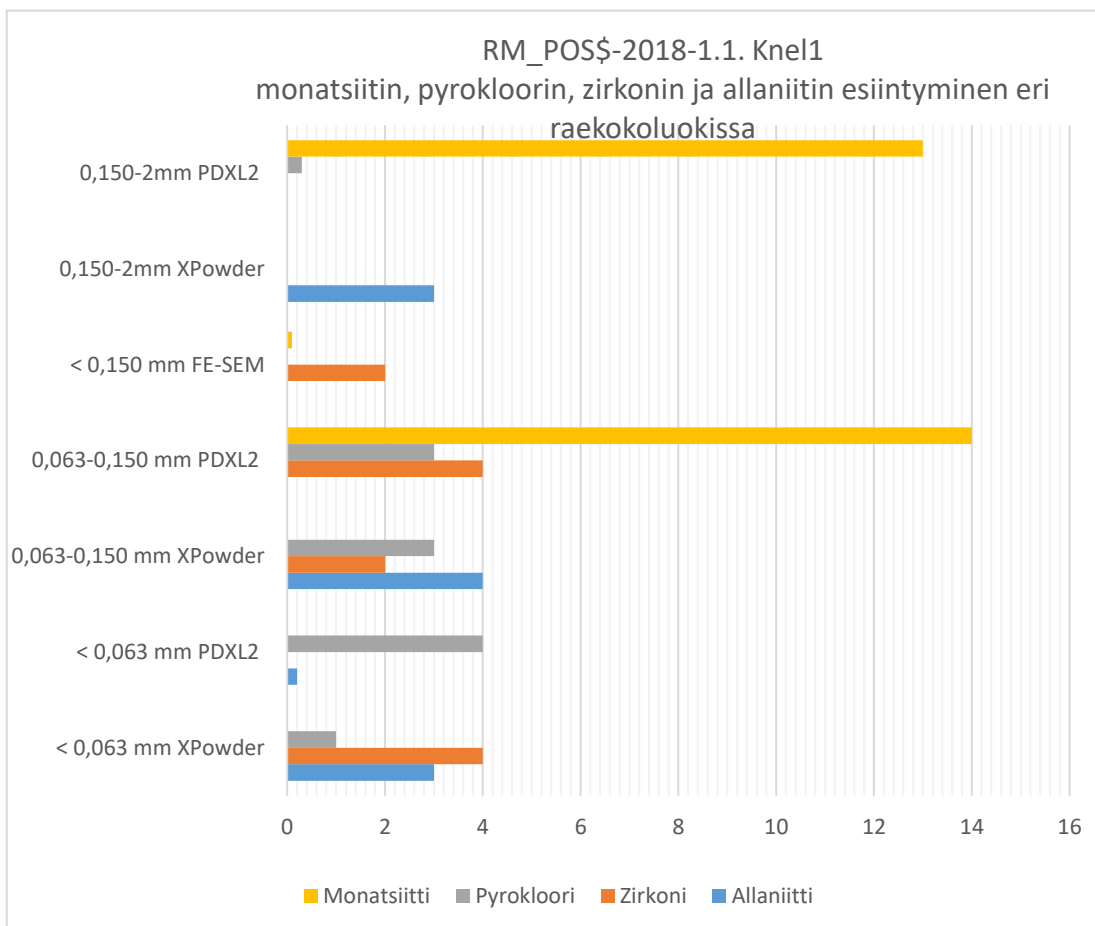
Eri raekokoluokissa esiintyy osittain eri mineraaleja. XRD-kuvaajien laatu vaihtelee saman näytteen eri raekokojen kesken, joten joidenkin mineraalien piikkien erottaminen taustasta saattaa olla vaikeaa, jos kuvaaja on huonolaatuinen. Myös näytteen suuri raekokojakauma voi heikentää kuvaajan laatua. Kuvassa 25 on esitetty kuvaajat Vuolijoen näytteen 1.1. Knelsonin ensimmäisen ajon kolmesta eri raekoosta. X Powder- ja PDXL2-analyysien tulokset näytteestä on esitetty jo aiemmin taulukossa 11.

Kuvan 25 pinkki kuvaaja on alle 0,063 mm:n raekoosta, sininen kuvaaja 0,063-0,150 mm:n raekoosta ja kirkkaanpunainen kuvaaja yli 0,150 mm:n raekoosta. Voidaan ensinnäkin havaita, että karkeimmassa (jauhetussa) osuudessa on eniten taustahälyä, kun taas hienoimmassa sitä on vähiten. Hienoimman raekoon kuvaajassa on myös korkeimmat piikit, vaikka kaikkia näytefraktioita on ajettu suunnilleen yhtä kauan. Jos vertaillaan kahta hienointa, piikkejä on muutamassa kohdassa eri paikoissa.



Kuva 25. Saman näytteen eri raekokoluokista tuotetut kuvaajat.

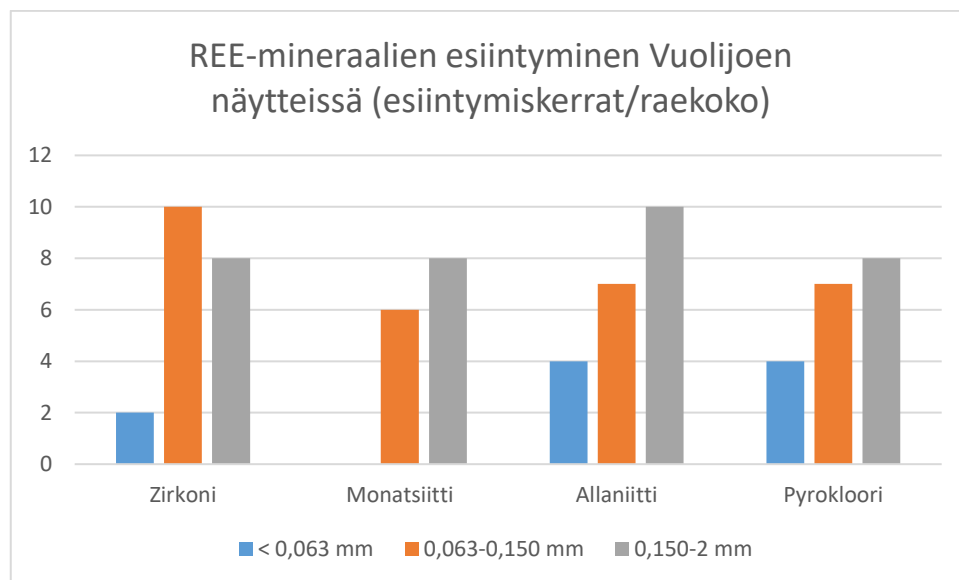
Kuvassa 26 on esitetty monatsiitin, pyrokloorin, zirkonin ja allaniitin esiintyminen Vuolijoen näytteen 1.1. Knelsonin ensimmäisen ajon eri raekokoluokkien analyyseissä.



Kuva 26. Monatsiitin, pyrokloorin, zirkonin ja allaniitin esiintyminen Vuolijoen näytteen RM_POS\$-2018-1.1. Knelsonin ensimmäisen ajon eri raekokoluokissa prosentteina. Vertailussa on mukana kaksi XRD-tulkintaohjelmaa sekä FE-SEM- analyysin tulokset, joissa kaksi pienintä raekokoa on yhdistetty.

Jouko Karisen raportissa Lapin AMK:ssa tehdyistä rikastuskokeista todetaan seuraavaa: ”REE-mineraalien pitoisuudet olivat yleisesti korkeampia 1. ajossa verrattuna 2. ajoon. Näiden mineraalien pitoisuudet ovat myös korkeampia alle 150 µm:n raekoossa verrattuna raekooltaan yli 150 µm:n kokoisiin näytteisiin” (Karinen 2018). Tämä näyttäisi pitävän paikkansa myös REE-mineraalien esiintyvyydessä kannettavalla XRD:llä tehdyissä analyyseissä.

Kuvassa 27 on esitetty zirkonin, monatsiitin, allaniitin ja pyrokloorin esiintymiskerrat kymmentä näytettä kohden eri raekokoluokissa Vuolijoen näytteistä tehdyissä pXRD-analyyseissä. Zirkonia on esiintynyt jokaisen näytteen 0,063–0,150 mm:n raekokoluokassa, kun taas alle 0,063 mm:n raekoossa sitä on esiintynyt vain kaksi kertaa kymmenestä. Monatsiittia ei ole esiintynyt kertaakaan pienimmässä raekoossa, kun taas 0,063–0,150 mm:n raekokoluokassa sitä on esiintynyt kuusi kertaa kymmenestä ja karkeimmassa osuudessa kahdeksan kertaa. Kaikkien neljän mineraalin kohdalla pienimmän raekokoluokan osuus on matalin. Zirkonia on esiintynyt eniten 0,063–0,150 mm:n raekokoluokassa. Monatsiittia, allaniittia ja pyroklooria on esiintynyt eniten karkeimmassa osuudessa.



Kuva 27. Zirkonin, monatsiitin, allaniitin ja pyrokloorin esiintyminen pXRD-analyyseissä Vuolijoen näytteiden eri raekokoluokissa. Pystyakselilla on esiintymiskertojen lukumäärä kymmentä näytettä kohden.

5.5. Eroja eri rikastusmenetelmien ja ajojen kesken

Knelsonin ensimmäisestä ajosta saatujen näytteiden kuvaajat ovat ”siistimpiä” kuin toisesta ajosta saatujen näytteiden, eli piikit ovat selkeämpiä ja niitä on vähemmän. Karkeiden näytteiden kuvaajat taas ovat siistimpiä kuin hienojen. Karkean ja hienon välillä on enemmän eroja kuin Knelsonin ensimmäisen ja toisen ajon välillä. X Powder-ohjelman Background subtraction -toiminnolla voi karsia taustahälyä, jolloin piikit tulevat paremmin esiin. Karkeilla näytteillä sitä ei välttämättä tarvitse, mutta tasapuolisuuden nimissä sitä kannattaa käyttää kaikilla näytteillä. Karkeilla näytteillä X Powderin antama amorfisen aineksen osuus on paljon pienempi kuin hienoilla. Kultakoira-spiraalilla rikastettujen näytteiden kuvaajat puolestaan ovat usein huonompia kuin Knelsonilla rikastettujen näytteiden.

Taulukossa 20 on vertailtu yhden näytteen eri rikastusfraktioista tuotettujen pXRD-analyysien tuloksia. KK1 ja KK2 ovat kultakoiralla erotettuja aineksia, Knel1 ja Knel2 puolestaan Knelsonin ensimmäisen ja toisen ajon tuloksena saadut ainekset. Päätteet hie ja kar viittaavat raekokoon. Hie on alle 0,150 mm:n osuus ja kar 0,150–2 mm:n osuus.

Taulukko 20. Mäkärän moreeninäytteen 8.1. eri rikastusfraktioiden pXRD-analyysien tulokset.

%	KK1_hie	KK2_hie	KK1_kar	Knel1_hie	Knel2_hie	Knel1_kar	Knel2_kar
Qtz	2	5	3	6	7	5	7
Mgt	4	4	5	2	2	3	2
Hem	7	5	12	3	4	6	7
Pyr	8	8	8		5	8	9
Alb	6	10	10	11	17	9	10
Amf	36	39	7	28	19	40	39
Msc	17	33	41	14	18		
Ilm	1			1		3	6
Cord		12	10		7	6	11
Talc		8			4		
Alm			2			1	2
Xen	1	2	1	1	1	0,2	
Mon	2	2	0,5	1		0,6	
Zrc		1	1	2	1	0,6	
Kaol					3		

Taulukon 20 perusteella voidaan tehdä rikastusfraktioiden osuuksista seuraavia huomioita:

1. Kultakoiralla karkeassa raekoossa on enemmän hematiittia ja magnetiittia kuin missään muussa näyteosuudessa. Tämä voi johtua rikastuksen lisäksi myös karkean aineksen jauhamisesta analyysia varten. Myös Knelson-ajoissa hematiitin määrä on selkeästi suurempi karkeassa kuin hienossa raekoossa. Kultakoiralla on kautta linjan enemmän hematiittia ja magnetiittia kuin Knelsonilla.
2. Kultakoiralla amfibolin määrä on selkeästi suurempi hienossa kuin karkeassa raekoossa. Knelson-ajoissa amfibolia taas on karkeassa enemmän kuin hienossa.
3. Muskoviitin määrä on kultakoiralla suurempi karkeassa kuin hienossa raekoossa. Knelsonilla taas sitä ei ole ollenkaan karkeissa osuuksissa. Molemmilla menetelmillä muskoviittia, kvartsia ja albiittia on enemmän toisessa ajossa. Albiittia on eniten Knelsonin toisen ajon hienossa raekoossa.
4. Talkkia esiintyy sekä kultakoiran että Knelsonin 2. ajoissa hienossa raekoossa.

5. Monatsiitin määrä on selvästi pienempi karkeassa raekoossa kuin hienossa. Ksenotiimin määrä on suurin kultakoiran 2. ajon hienossa osuudessa. Zirkonia esiintyy eniten Knelsonin ensimmäisen ajon hienossa raekoossa.

Taulukoissa 2–4 on esitetty pXRD:llä tunnistetut REE-mineraalit tutkimuskohteittain ja näytefraktioittain. REE-mineraalien osalta havaitut erot eri ajojen välillä ovat osittain samankaltaisia kuin Jouko Karisen raportissa Lapin AMK:ssa knelsonoitujen maanäytteiden FE-SEM-analyyseistä. Mäkäran näytteen 8.1. kohdalla raportissa todetaan, että monatsiitin ja zirkonin pitoisuudet ovat korkeimmillaan alle 150 µm:n kokoisessa fraktiossa. Soklista otetuista näytteistä todetaan, että monatsiitin pitoisuudet ovat korkeampia Knelsonin 1. ajossa kuin 2. ajossa, zirkonia taas on rikastunut enemmän 2. ajoon. (Karinen 2018.)

Eniten hematiittia ja magnetiittia pXRD-näytteissä on ollut kultakoiralla rikastetuissa sekä Knelsonin karkeissa osuuksissa, jotka on jauhettu ennen analyysiä. Hematiitin määrä on monessa näytteessä korkea silloin kun amfibolia ei ole tai sitä on vähän. Myös FE-SEM-mittauksissa karkeassa osuudessa on enemmän raskaita mineraaleja kuin hienossa.

Tulosten perusteella näyttää siltä, että kultakoira-rikastus on tuottanut raskaamman fraktion kuin Knelsonin ensimmäinen ajo. Knelson-ajojen parametreja voi säätää, kuten tässäkin tapauksessa niitä oli säädetty keskiraskaita mineraaleja ajatellen. Kultakoirarikastus on nimensä mukaisesti kehitelty lähinnä kultan erottelua varten, joten ymmärrettävästi se ei ole ihanteellinen menetelmä REE-mineraalien rikastamiseen.

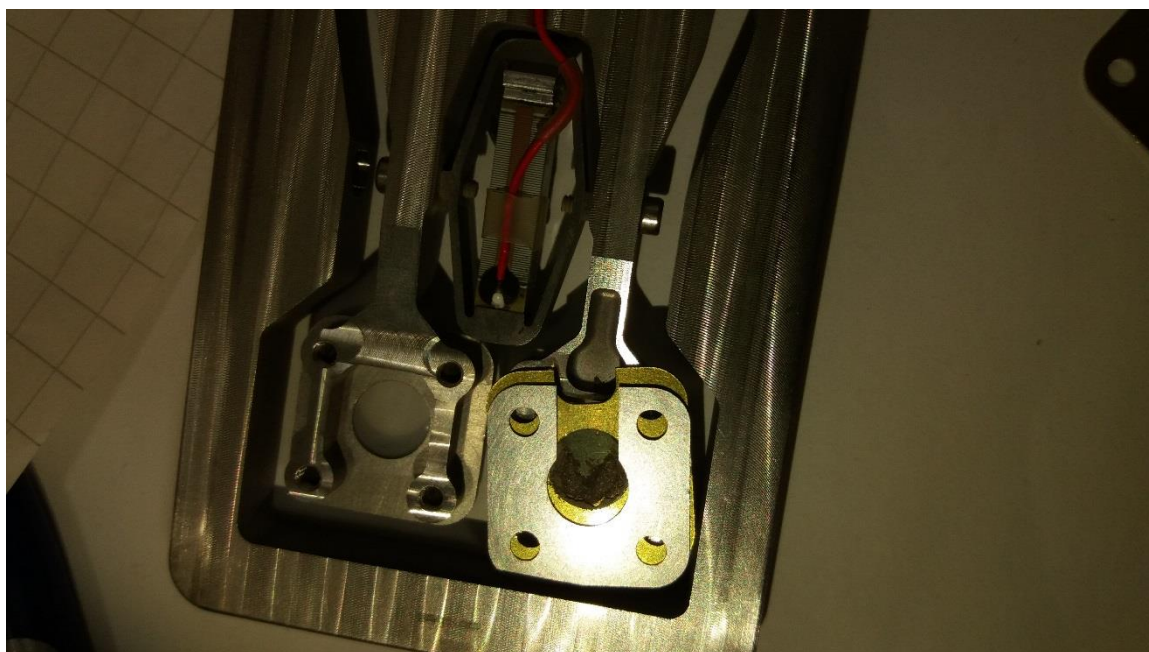
5.6. Ongelmat ja virhelähteet

Kannettavan XRD-analysaattorin tuottamaan huonoon kuvaajaan vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi liian lyhyt ajoaika, näytemateriaalin magneettisuus, metamiktisyys tai amorfisuus sekä mineraalien kiderakenteiden ominaisuudet, jotka tuottavat erilaatuisia heijasteita. Myös rikastusmenetelmä (kultakoiralla usein huonoja kuvaajia), näytteen liiallinen jauhaminen tai liian karkea materiaali ja yksittäiset isommat rakeet voivat tuottaa ongelmia. Liian pienet partikkelit tarttuvat helposti toisiinsa, eivätkä pyöri kunnolla mittauksen aikana. Erityisesti kenttäolosuhteissa ongelmana voi olla

ilmankosteus. Jos näyte ei ole täysin kuiva, kun se annostellaan pXRD-analysaattorin näytekoteloon, mittaus voi häiriintyä.

XPowder-ohjelman kvantitatiivisessa analyysissä ilmoitetaan erikseen amorfisen aineksen osuus, joka usein on huomattavan iso. Tästä voidaan päätellä, että joko näytteen pyöriminen värähtelevässä näytekotelossa ei ole tapahtunut parhaalla mahdollisella tavalla tai materiaalissa on ollut jotain muita mittaamiseen vaikuttavia ongelmia.

Kuvassa 28 on biotiitin standardinäytettä näytekotelossa mittauksen jälkeen. Jauhe on tiivistynyt mittausikkunan reunoille tiiviiksi kakuksi, joka ei pääse pyörimään mittauksen aikana. Tuloksena on huono kuvaaja, jossa on paljon taustahälyä. Tämän kaltainen ongelma voi syntyä liian hienorakeisen näytejauheen mittauksessa, tai silloin, kun näytettä on kotelossa liikaa. Jos taas kyse on biotiitille tyypillinen ilmiö pXRD:llä tehdyn mittauksen aikana, se voi olla yksi mahdollinen syy biotiitin huonoon esiintuloon tässä tutkimuksessa tehdyissä analyyseissä.



Kuva 28. Biotiittijauhe tiivistyneenä näytekotelon mittausikkunan reunoille.

Näytteessä olevat mineraalirakeet saattavat myös tarttua näytekotelon ikkunaan. Lisäksi rakeet saattavat värähtelyn aikana lajittua siten, että raskaimmat mineraalit päätyvät reunoille ja kevyimmät jäävät keskelle. Molemmat edellä mainituista ilmiöistä ovat nähtävissä kuvassa 29, joka on otettu mikroskoopin kautta. Siinä kvartsi- ja

maasälpärakeet ovat jääneet keskelle ja tarttuneet kiinni ikkunaan, kun taas zirkonirakeet ovat jääneet reunoille, mikä näkyy XRD-kuvaajassa kvartsin ja maasälprien piikkien korostumisena ja zirkonin piikkien jäämisenä lähes taustan tasolle.



Kuva 29. Kannettavan XRD-analysaattorin näytekotelon ikkuna mikroskoopin läpi kuvattuna. Kvartsi- ja maasälpärakeet ovat tarttuneet ikkunaan kiinni. Zirkonirakeet ovat lajittuneet reunoille.

Edellä mainittujen, mineraalien ominaisuuksista sekä piikkien muodostumisesta johtuvien syiden lisäksi samoista näytteistä saatujen tulosten erilaisuuteen vaikuttaa XRD-kuvaajan tulkitsijan näkemys piikkien täsmäämisen osalta. Myös tulkintaa ohjaavat ennakko-oletukset ja toisaalta mineralogisen tiedon puutteellisuus ovat inhimillisiä virhelähteitä. Tämän tutkimuksen kuluessa sekä pXRD-mittausten että -analyysien tekeminen on muuttunut huomattavasti saadun kokemuksen myötä. Tämä pitää ottaa huomioon erityisesti, kun tarkastellaan alkuvaiheessa tehtyjä pXRD-analyyssejä. Jos nyt analysoidaan uudestaan aiemmin analysoituja näytteitä, tulokset saattavat olla erilaisia. Kaikki näytteet pitäisi mitata ja analysoida uudestaan, jotta ne olisivat keskenään vertailukelpoisia.

Eroja on myös eri menetelmien käyttämissä mittaustavoissa. FE-SEM-mittauksissa ongelmia aiheuttivat muuttuneet ”sekamineraalit”, joskin ne menivät luokittelemattomiin mineraaleihin, kun taas saadut mineraalitunnistukset olivat luotettavia, jos mineraaliluokat oli määritelty oikein. Erikoismineraalien osalta FE-SEM-mittauksissa saattoi jäädä jotain huomaamatta, jos oikeantyyppistä mineraalia ei ollut määritelty. Tutkimuksen aikana FE-SEM-analyyssejä tehtiin kolmessa eri paikassa. Analyysien

tuloksissa esiintyvä vaihtelu osoittaa, ettei silläkään menetelmällä aina saada absoluuttisen oikeita tuloksia. Tässä yhteydessä myös XRD-tulkinnasta saattaa olla apua FE-SEM-luokittelussa, jos XRD-ohjelman ehdotuksissa tulee esiin sellaisia mineraaleja, joille ei FE-SEM-luokkaa ole määritetty.

Tulosten vaihtelu laboratorio-XRD:n ja pXRD:n välillä voi joltain osin johtua näytteen jauhamisesta laboratoriossa, jolloin isompina rakeina esiintyvistä mineraaleista voi jauhamisen jälkeen tulla enemmän heijasteita ja siten suurempi osuus analyysissä. Hyvän kuvaajan edellytyksenä on mahdollisimman tasarakeinen aines. Todennäköisesti eroihin vaikuttaa myös analysointiin käytetty tietokanta sekä diffraktiokuvioista tehty tulkinta, joka on lopulta kuitenkin ihmisen tekemä, vaikka ohjelma antaakin ehdotuksia mineraaleista. Esimerkiksi juuri harvinaisten ja pieninä osuuksina esiintyvien mineraalien esiintulo saattaa joskus olla tulkinnanvaraista. Useiden mineraalien piikit menevät osittain päällekkäin. Tämä voi osaltaan aiheuttaa virheellisiä tunnistuksia.

XRD:llä ei saada luotettavasti muutaman prosentin pitoisuuksia esille. Myöskään esimerkiksi eri amfioleja ei voida varmuudella erotella toisistaan XRD-piikkien perusteella. Ohjelma ei anna yksiselitteisiä vastauksia, vaan hakee lähinnä ehdotuksia mineraaleista, joiden tietokantaan tallennetut XRD-piikit osuvat lähelle näytteen tuottamia piikkejä. Se, miksi ohjelma ei joskus ehdota suurinakaan pitoisuuksina esiintyviä mineraaleja, voi johtua esimerkiksi näytteen epätäydellisestä pyörimisestä värähtelevässä näytekotelossa, tai siitä, että kyseisen mineraalin piikit eivät erotu kunnolla taustasta, jolloin ohjelman käyttäjä ei välttämättä ole merkinnyt piikkejä hakuun mukaan.

Harvinaisia mineraaleja etsittäessä näytteen tulisi olla pitkälle jalostettu, jotta mineraalit tulisivat paremmin esille. Kun verrataan näytteistä saatuja XRF-tuloksia ja XRD-analyysia keskenään, XRF-tuloksissa merkittävänä pitoisuuksina esiin tulevat REE-alkuaineet eivät välttämättä näy XRD-tuloksissa, koska REE-mineraalien pitoisuudet ovat vielä rikastamisenkin jälkeen hyvin pieniä. Tässä tutkimuksessa suoritettussa näytteenkäsittelyssä ei tehty magneettierotusta, mikä jälkeinpäin tuntuu suurelta virheeltä. Sen lisäksi, että erotus olisi parantanut REE-mineraalien pitoisuutta, myös niiden piikkien havaitseminen XRD-kuvaajista olisi saattanut helpottaa.

XRD-analyysien tekemisen nopeutta lisäisi XRD-tulkinnan standardisoiminen esimerkiksi itse luotujen kirjastojen tai mallipohjien avulla. Tämä ei kuitenkaan täysin

onnistu, koska vaikka kaikille näytteille käytettäisiin samaa analyysipohjaa, josta sitten poistettaisiin kuvioon sopimattomia mineraaleja, ongelmana on mineraalikoostumuksen vaihtelu saman mineraalin sisällä. Kaikkiin näytteisiin ei voi käyttää samoja mineraalitietueita tietokannasta, koska samannimiset mineraalit eivät aina tuota samanlaisia piikkejä.

Eri menetelmien välinen vertailu oli tässä tutkimuksessa hankalaa, koska mukana oli eri raekokoja, rikastusmenetelmiä, mikrovaskausta ja menetelmissä käytettyjä eri mittaussparametreja. Eri henkilöt suorittivat analyysijä eri vaiheissa osittain samoilla menetelmillä useassa eri paikassa, jolloin tulosten vertailukelpoisuus kärsi matkan varrella kaikista edellä mainituista syistä. Lisäksi käsin tehtävä mikrovaskaus on se erottelun vaihe, jossa näytteen laatu voi vaskaajasta riippuen lopullisesti kärsiä joko liiallisen tai liian vähäisen erottelun takia. Lopulta tutkimuksen käyttökelpoinen aineisto supistui reilusti alkuperäisestä.

Tarkoituksena oli kuitenkin testata pXRD:n soveltuvuutta erityisesti REE-mineraalien tunnistamiseen maastossa näytteenottopaikoilla, jolloin tilanne eroaa merkittävästi kontrolloiduista laboratorio-olosuhteista. Näytteenkäsittelyn pitäisi olla mahdollisimman yksinkertaista, mutta toisaalta ko. mineraalit esiintyvät yleensä niin pieninä pitoisuuksina, että rikastusprosessin on oltava hyvin suunniteltu.

6. YHTEENVETO JA LOPPUPÄÄTELMÄT

Tässä työssä on testattu Olympus Terra 542 kannettavan XRD-analysaattorin käyttöä kolmessa näytteenottokohteessa; Vuotsossa Mäkäran Au-REE-esiintymässä, Savukoskella Soklin karbonaattiesiintymässä ja sitä ympäröivällä feniittikehällä Kyörtesselässä, sekä Vuolijoella Mustikkakankaan REE-esiintymässä. Näytteenoton yhteydessä on testattu myös maasto-olosuhteissa suoritettavaa rikastamista eri menetelmillä. Tutkimuksessa on vertailtu kultakoira-spiraalirikastimella ja Knelson-separaattorilla erotettujen näyteainesten tuottamia REE-mineraaliosuuksia sekä eri raekokoluokista saatuja tuloksia. Kannettavan XRD:n lisäksi näytteitä on analysoitu laboratorio-XRD:llä ja FE-SEM+EDS-analysaattorilla. XRD-analyysissä on vertailtu

XPowder- ja PDXL2-ohjelmien tuottamia tuloksia. Työn tuloksena on saatu arvio kannettavan XRD-analysaattorin soveltuvuudesta REE-mineraalien etsintään maastossa.

Kannettavan XRD-analysaattorin tuottamat kuvaajat jäävät tarkkuudessa ja XRD-piikkien sijainnin kannalta tärkeässä 2 θ -kulma-alueen laajuudessa jälkeen laboratorio-XRD-analysaattoreiden kuvaajista. Niistä pystyy kuitenkin luotettavasti tunnistamaan tavallisimmat mineraalit sekä tietyin edellytyksin myös erikoisempia mineraaleja. REE-mineraalien tunnistaminen vaatii tarkoitukseen suunnitellun rikastusprosessin sekä XRD-analyysiä tukevaa, muilla menetelmillä saatua dataa. Esimerkiksi kannettavalla XRF-analysaattorilla saatuja alkuainepitoisuuksia voidaan käyttää XRD-tulosten vahvistamisessa. Luotettavaa kvantitatiivista analyysiä ei kannettavan XRD:n tuottamasta kuvaajasta ole mahdollista saada, ainakaan perehtymättä tarkemmin analyysiohjelmistoihin, standardinäytteiden käyttöön ja osuuksien laskennassa käytettyjen kertoimien määrittämiseen.

Näytteiden määrän sijaan kannattaa keskittyä laatuun, eli huolelliseen näytteenkäsittelyyn ja mittaukseen vääristävien virhelähteiden minimointiin. Luotettavimmat tulokset pXRD:llä saadaan, kun kuvaaja on mahdollisimman selkeä, eli piikit erottuvat kunnolla ja taustahäly on pientä. Hyvän kuvaajan saamiseksi mittausajan on oltava tarpeeksi pitkä, näytteestä riippuen 15 minuutista kahteen tuntiin. Näytekoteloon annosteltavan aineksen raekokojakauman on oltava mahdollisimman tasainen. Tämän tutkimuksen puitteissa parhaaksi raekooksi todettiin 0,063–150 μm , todennäköisesti pienempi vaihteluväli olisi aina parempi. Hienoin aines kannattaa seuloa pois, ellei haluta tutkia nimenomaan siinä fraktiossa esiintyviä faaseja, kuten savimineraaleja. Myös näytteen annostelussa kannattaa olla tarkka, jotta rakeet pääsevät pyörimään kunnolla värähtelevässä näytekotelossa. Magneettierotus kannattaa tehdä sekä paremman kuvaajan saamiseksi että REE-mineraalien pitoisuuden parantamiseksi.

Analyysiohjelmistojen vertailussa kumpikaan käytetyistä ohjelmista ei osoittautunut selkeästi paremmaksi. Ohjelmiston käyttö vaatii joka tapauksessa totuttelua ja perehtymistä eri toimintoihin ja työkaluihin. XPowder-ohjelmassa mineraalitietokantana oli AMCSD ja PDXL2-ohjelmassa ICDD, joista viimeksi mainittu on tunnetumpi ja sitä pidetään luotettavampana. Sekä Espoon GTK:n laboratoriossa että Oulun yliopiston mikroskopian ja nanoteknologian keskuksessa on käytössä ICDD. Sen etuna on muun

muassa mineraalitietueiden laatuvarvio, jonka perusteella käyttäjä näkee, onko analyysiin valittu tietue luotettavaksi todistettu.

FE-SEM- ja pXRD-tulosten vertailussa todettiin, että yleisimmistä mineraaleista pXRD-tuloksissa jäävät lähes säännönmukaisesti pois ainakin biotiitti, kloriitti ja kalsiitti. Varmimmin tunnistamatta jäävät luonnollisesti ne mineraalit, joilla suurin osa piikeistä sijoittuu kannettavan XRD-analysaattorin 2θ -alueen ulkopuolelle. Esimerkiksi kalsiitti ja fluoriitti kuuluvat tähän joukkoon. Muita syitä jonkin mineraalin tunnistamatta jäämiselle voivat olla esimerkiksi näyteaineksen amorfisuus tai metamiktisyys, tai mineraalille ominaiset heikot heijasteet, jotka eivät XRD-kuvaajassa erotu piikkeinä taustasta. Syynä voi olla myös mineraalin käyttäytyminen mittauksessa. Jos kiteillä on taipumus kerääntyä mittauksen aikana näytekotelon reunoille sen sijaan, että ne liikkuisivat värähtelevässä kotelossa, ne eivät tule mukaan analyysiin.

Virheellisiin tunnistuksiin puolestaan voivat vaikuttaa useiden eri mineraalien piikkien päällekkäisyydet sekä käyttäjän tulkinta merkitsevistä, taustasta erottuvista piikeistä ja tietokannan ja kuvaajan piikkien yhteensopivuudesta.

Toisaalta FE-SEM-aineiston luokittelussa ilmeni myös, että pXRD-analyysissä saatetaan mahdollisesti tunnistaa sellaisia mineraaleja, jotka jäävät FE-SEM-analyysissä huomaamatta tekniikan rajoitteiden takia. Esimerkiksi mineraalit, joilla on sama alkuainekoostumus mutta eri kiderakenne, tuottavat erilaiset piikit XRD-kuvaajaan, vaikka eivät erotu toisistaan FE-SEM-analyysissä.

Kannettava XRD-analysaattori pystyy siis tuottamaan käyttökelpoisia kuvaajia. Näyttemateriaalista riippuen niitä voi olla helppo tai vaikea tulkita. Tässä tutkimuksessa todettiin, että menetelmällä saadaan tunnistettua myös REE-mineraaleja. Syvällisellä perehtymisellä XRD-analyysiohjelmistoihin ja lukuisiin virhelähteisiin kuvaajista voi saada irti paljonkin. Standardinäytteiden avulla ja omia kirjastoja luomalla on mahdollista kehittää myös virtaviivaistetumpi analyysiprosessi mineralogialtaan yhtenäiselle näytejoukolle. Karkeana, suuntaa-antavana menetelmänä kannettava XRD-analysaattori on hyvä lisä muiden menetelmien joukossa.

KIITOKSET

Haluan kiittää Pertti Saralaa graduaiheesta sekä mahdollisuudesta työskennellä Indika-projektissa. Kiitokset hänelle myös työni ohjauksesta. Suuret kiitokset kaikille muillekin projektissa mukana olleille; Jorma Valkama, Anne Taivalkoski, Irmeli Huovinen, Sari Lukkari ja Marja Lehtonen GTK:sta, Jouko Karinen ja Heidi Kalliosalo Lapin ammattikorkeakoulusta sekä Kari Strand Oulun yliopistosta. Haluan myös kiittää projektin rahoittajia; Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR), Oxford Instruments, Suomen Kaivosyrittäjät ry ja Lapin Kullankaivajain Liitto.

Lisäksi haluan kiittää XRD-analyyseistä ja niiden tulkintaan liittyvästä avusta Mia Tiljanderia ja Pasi Heikkilää GTK:sta sekä Marcin Selentiä MNT:stä. Suuret kiitokset kaikesta avusta ja kannustuksesta myös Kimmo Kärenlammelle Oulun yliopistosta.

Haluan kiittää Anu Kivistö-Rahnastoa vertaistuesta ja opiskelutoveruudesta. Kiitokset myös ystäville ja perheelle kaikesta tuesta.



LÄHTEET

Baensch, A. T. 2014. New generation portable XRF and XRD; Mars Rover technologies landing on Earth. Report book – Primary industries and resources SA, 2014, 44–46.

Barnes, P., Jacques, S. ja Vickers, M. 1997-2006. Powder diffraction. Birkbeck College, University of London. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>. 17.12.2018.

Beck, L., Rousselière, H., Castaing, J., Duran, A., Lebon, M., Moignard, B. ja Plassard, F. 2014. First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. *Talanta* 129, 459–464.

Billinge, S. J. L. ja Dinnebier, Robert E. 2008. Powder diffraction: Theory and practice. Cambridge. Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847558237-00001>. 17.12. 2018.

Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., Chen, C., Chipera, S., Crisp, J., Des Marais, D., Downs, R.T., Farmer, J., Feldman, S., Fonda, M., Gailhanou, M., Ma, H., Ming, D.W., Morris, R.V., Sarrazin, P., Stolper, E., Treiman, A. ja Yen, A. 2012. Characterization and calibration of the CheMin mineralogical instrument on Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews* 170, 341–399. <https://doi.org/10.1007/s11214-012-9905-1>. 17.12.2018.

Burkett, D.A., Graham, I.T. ja Ward, C.R. 2015. The application of portable X-Ray diffraction to quantitative mineralogical analysis of hydrothermal systems. *The Canadian Mineralogist* 0, pp. 1-26. <https://doi.org/10.3749/canmin.1400099>

Chipera, S. J. ja Bish, D. L. 2013. Fitting full x-ray diffraction patterns for quantitative analysis: a method for readily quantifying crystalline and disordered phases. *Advances in materials physics and chemistry* 3, 47–53.

Cornaby, S., Reyes-Mena, R., Pew, H. K., Moody, P. W., Hughes, T., Stradling, A., Turner, D. C. ja Knight, L. V. 2001. An XRD/XRF instrument for the microanalysis of rocks and minerals. *Measurement science and technology*, volume 12, number 6.

Duran, A., Castaing, J. ja Walter, P. 2010. X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. *Applied Physics A* 99, 333–340.

Eilu, P., Äikäs, O., Halkoaho, T., Heikura, P., Hulkki, H., Iljina, M. ym. 2012. Metallogenic areas in Finland. Teoksessa: Eilu, P. (toim.), *Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia*. Geological Survey of Finland, Special Paper 53, 207–342.

Ermrich, M. ja Opper, D. 2011. X-ray powder diffraction. XRD for the analyst. PANalytical.

EU 2018. Policy and strategy for raw materials. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/policy-strategy_en. 14.11.2018.

Fisher, L., Gazley, M.F., Baensch, A., Barnes, S.J., Cleverley, J. ja Duclaux, G. 2014. Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: a work flow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14, 149–159.
<http://doi.org/10.1144/geochem2012-158>.

Gazley, M. F. ja Fisher, L. A. 2014. A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data. Teoksessa: *Mineral resource and ore reserve estimation – The AusIMM guide to good practice*. 2nd ed. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 69–82.

Gianoncelli, A., Castaing, J., Ortega, L., Dooryhée, E., Salomon, J., Walter, P., Hodeau, J.-L. ja Bordet, P. 2008. A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray spectrometry* 37, 418–423.

Hansford, G. M. 2013. X-ray diffraction without sample preparation: Proof-of-principle experiments. *Nuclear instruments and methods in physics research A* 728, 102–106.

ICDD International Centre for Diffraction Data 2016. Quantitative analysis. Reference intensity ratio (RIR). <http://www.icdd.com/wp-content/uploads/2018/04/Quantitative-Analysis-RIR.pdf>. 17.12.2018.

Jamieson, H. E., Walker, S. R. ja Parsons, M. B. 2015. Mineralogical characterization of mine waste. *Applied geochemistry* 57, 85–105.

Karinen, J. 2018. Knelsonoitujen maanäytteiden FE-SEM-analyysit. Arctic Steel and Mining. Indika. Raportti. Lapin AMK, Kemi. 62 s.

Klug, H. P. ja Alexander, L. E. 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. Wiley, New York. 966 s.

Korsakova, M., Krasotkin, S., Stromov, V., Iljina, M., Lauri, L. ja Nilsson, P. 2012. Metallogenic areas in Russian part of the Fennoscandian shield. Teoksessa: Eilu, P. (toim.), Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. Geological Survey of Finland, Special Paper 53, 343–395.

Kramm, U., Kogarko, L.N., Kononova, V.A. ja Vartiainen, H. 1993. The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland: Precise Rb–Sr ages define 380–360 Ma age range for all magmatism. *Lithos* 30, 33–44.

Lehtonen, M., Laukkanen, J. ja Sarala, P. 2011. Exploring for RE and REE mineralization using indicator minerals. Teoksessa: McClenaghan, B., Peuraniemi, V. ja Lehtonen, M. (toim.) Indicator mineral methods in mineral exploration. Workshop in the 25th International Applied Geochemistry Symposium 2011, 22-26 August 2011 Rovaniemi, Finland. Vuorimiesyhdistys - Finnish Association of Mining and Metallurgical Engineers, B92-4, 13–18.

Lima-De-Faria, J. 1964. Identification of metamict minerals by X-ray powder photographs. Junta de Investigações do Ultramar, Estudos, Ensaios e Documentas, Lisboa, 112, p. 74.

Olympus 2016. Olympus Terra field portable XRD/XRF for material analysis. [http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/mobile-benchtop-xrd/terra/#!cms\[tab\]=%2Fxf-xrd%2Fmobile-benchtop-xrd%2Fterra%2Fresources](http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/mobile-benchtop-xrd/terra/#!cms[tab]=%2Fxf-xrd%2Fmobile-benchtop-xrd%2Fterra%2Fresources). 17.12.2018.

Sarala, P. 2015. Surficial geochemical exploration methods. Teoksessa: Mayer, W. D., Lahtinen, R. ja O'Brien, H. (toim.). Mineral deposits of Finland. Chapter 10.1. Elsevier, Amsterdam, 711–731.

Sarala, P. 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry. *Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis* 16, 181-192.

Sarala, P. ja Koskinen, H. 2018. Application of the portable X-Ray Diffraction (pXRD) analyser in surficial geological exploration. *Geologi* 70, 58–68.

Sarala, P., Taivalkoski, A. ja Valkama, J. 2015. Portable XRF – Advanced on-site analysis method in till geochemical exploration. Geological Survey of Finland, Special Paper 57, 63-86.

Sarapää, O. ja Sarala, P. 2013. Rare earth element and gold exploration in glaciated terrain: example from the Mäkära area, northern Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 13, 131-143. <https://doi.org/10.1144/geochem2012-136>.

Sarapää, O., Al Ani, T., Lahti, S.I., Lauri, L.S., Sarala, P. ja Torppa, A. 2013. Rare earth exploration potential in Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 133, 25-41. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.05.003>

Sarrazin, P., Blake, D., Feldman, S., Chipera, S., Vaniman, D. ja Bish, D. 2005. Field deployment of a portable X-ray diffraction/X-ray fluorescence instrument on Mars analog terrain. *Powder diffraction* volume 20, issue 2. June 2005, 128–133. <https://doi.org/10.1154/1.1913719>

Speakman, S. A. Basics of X-ray powder diffraction. Training to become an independent user of the X-ray SEF at the Center for materials science and engineering at MIT. Massachusetts Institute of Technology. <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/Basics> of X-Ray Powder Diffraction.pdf. 17.12.2018.

Uda, M., Ishizaki, A. ja Satoh, R. 2005. Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry. *Nuclear instruments and methods in physics research B* 239 (2005), 77–84.

Uvarova, Y. A., Baensch, A. T. ja Cleverley, J. S. 2014. Coupled XRF and XRD analyses for efficient and rapid characterization of geological materials: Applications for the mineral exploration and mining industry. *Explore* 162, 1–14.

Uvarova, Y. A., Gazley, M. F., Cleverley, J. S., Baensch, A. T., Lawie, D. ja leGras, M. 2016. Representative, high-spatial resolution geochemistry from diamond drill fines (powders): An example from Brukunga, Adelaide, South Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 170, 1–9.

Vartiainen, H. 1980. The petrography, mineralogy and petrochemistry of the Sokli carbonatite massif, northern Finland. *Geological Survey of Finland, Bulletin* 313, 126 p.

Vartiainen, H. 2001. Sokli carbonatite complex, northern Finland. Teoksessa: Formation, exploration and exploitation of economic deposits associated with mantle carbon. *Res Terrae. Ser. A* 20. Oulu: University of Oulu, 8-24.